

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TIAGO LEYSER DA COSTA GOUVEIA

ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS $[\text{Ru}^{\text{I/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+/3+}$
(L = LIGANTE N,S,O-doador). CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS,
MODELAGEM MOLECULAR E ESTABILIDADE

CURITIBA

2018

TIAGO LEYSER DA COSTA GOUVEIA

ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+/3+}$
(L = LIGANTE *N,S,O*-doador). CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS,
MODELAGEM MOLECULAR E ESTABILIDADE

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, no Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

Coorientador: Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

G719i

Gouveia, Tiago Leyser da Costa

Isomeria de ligação em complexos $[Ru^{II}/III(NH_3)_5L]^{2+/3+}$ (L = Ligante N,S,O-doador): cálculos mecânico-quânticos, modelagem molecular e estabilidade / Tiago Leyser da Costa Gouveia. – Curitiba, 2018.
99 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Fábio Souza Nunes.

Coorientador: Ronny Rocha Ribeiro.

1. Isomeria de ligação. 2. Cálculos teóricos. 3. DFT. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nunes, Fábio Souza. III. Ribeiro, Ronny Rocha. IV. Título.

CDD: 541

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+/3+}$ (L =
LIGANTE *N,S,O*-DOADOR). CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS,
MODELAGEM MOLECULAR E ESTABILIDADE**

por

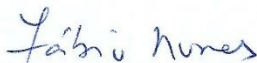
TIAGO LEYSER DA COSTA GOUVEIA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

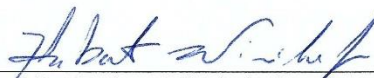
Orientador:



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Bernardo de Souza
Dep. de Química – UFSC



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 12 de março de 2018.

*Dedico esse trabalho ao amor da minha vida,
Isis Mani Wahl Godoy, aos meus pais, à
minha família e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Souza Nunes e ao meu coorientador, Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, por todo o conhecimento compartilhado, pelo apoio, pelo aconselhamento e por terem possibilitado a realização deste trabalho. Assim como ao Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho, pelas contribuições no processo de qualificação.

Ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer, pelas contribuições na qualificação e pela participação na banca de avaliação deste trabalho, e ao Prof. Dr. Bernardo de Souza, também pela participação da banca de avaliação deste trabalho.

À Isis, minha luz e inspiração, pelo conselho e ajuda, pelos momentos felizes, pela paciência e pelo apoio incondicional.

À minha família e aos meus pais, Helga Jane e Oscar pelo apoio, pela educação, pelo carinho e por sempre fomentar a minha curiosidade.

Aos professores da Universidade Federal do Paraná, que ajudaram na minha formação tanto científica, quanto humana, em especial à Prof. Dr. Sueli Maria Drechsel, que não está mais entre nós, e ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, pelos períodos de iniciação científica, que aumentaram meu fascínio pela ciência.

Aos professores da Georgia College & State University, em especial ao Prof. Dr. Ralph France III e à Profa. Dra. Susmita Sadhu, por revigorarem meu interesse pela mecânica quântica e pela matemática.

Ao Prof. Dr. Andrey Rogachev, do Illinois Institute of Technology, pelos poucos, porém preciosos meses de orientação, que enriqueceram meu conhecimento de química quântica.

Ao Prof. Dr. Renan Borsoi Campos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelos diversos auxílios nos cálculos realizados neste trabalho e também pela amizade construída neste período.

Aos amigos Rafael “Nou”, pelas conversas sobre ciência, política, cartinhas e sobre a total inexistência de um propósito para a vida humana; Mayara, por aguentar as conversas citadas e pela discussão e ajuda na realização deste trabalho; Arthur,

pelo companheirismo desde o primeiro ano da graduação; Gustavo, pelas risadas e discussões sobre futebol americano; Thomas, pelo seu jeito inspirador de viver a vida.

Aos amigos de longa data, Naor e Pacheco, pelos anos de amizade e pelas diversas bebedeiras que sempre resultaram em excelentes histórias a serem contadas.

A todos os colegas de laboratório, pelos momentos de descontração e de discussão ao longo do mestrado.

Ao CCCT-HPC-UTFPR, por permitir a utilização do cluster de computadores para a elaboração deste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à Fundação Araucária, pelos projetos de fomento para o desenvolvimento da ciência no país.

*“Nobody ever figures out what life is all about, and it doesn't matter.
Explore the world. Nearly everything is really interesting if you go into it
deeply enough.”*

Richard Feynman

RESUMO

A isomeria de ligação pode ocorrer em qualquer composto de coordenação contendo ligantes ambidentados, ou seja, ligantes com mais de um possível átomo doador. O estudo de reações de isomeria de ligação tem crescido nas últimas décadas devido a possibilidade de, ao se manipular as condições da reação, favorecer a presença de um dos possíveis isômeros de ligação. A capacidade de modulação do isômero de ligação gera aplicações em dispositivos de memória, máquinas moleculares e até mesmo aplicações medicinais. Uma das formas de se modular o isômero de ligação presente no meio é por métodos eletroquímicos, onde a oxidação ou redução do centro metálico do complexo gera a mudança do átomo doador ligado ao metal. Dentre os complexos cujos os isômeros de ligação já foram estudados eletroquimicamente destacam-se o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$ e o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$, btH = benzotriazol. Para complementar os estudos experimentais destes complexos, foram realizados cálculos teóricos, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com o objetivo de melhor compreender a natureza da interação entre ligante e centro metálico. A melhor compreensão da interação metal-ligante pode ser utilizada para elencar fatores que determinam a ligação preferencial a um átomo doador específico nos complexos estudados, possibilitando a modulação destes fatores para as diversas aplicações desejadas. Além da determinação da estrutura eletrônica destes compostos, deseja-se estudar o mecanismo provável das reações de isomerização destes. Os estudos realizados mostraram que fatores eletrônicos favorecem uma preferencial formação do isômero κS nos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$. No entanto, ao se oxidar o centro de rutênio para o estado de oxidação $3+$, se favorece a formação do isômero κO . Os estudos do mecanismo destas reações de isomerização mostraram a plausibilidade de um mecanismo intramolecular par as reações. Nos complexos contendo o ligante benzotriazol, os isômeros preferencialmente formados são os isômeros κN1 nos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$ e κN2 nos complexos com o benzotriazol desprotonado $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$. Em ambos os casos a análise da energética da formação dos estados de transição sugere que as reações de isomerização ocorram de maneira intramolecular.

Palavras-chave: isomeria de ligação, cálculos teóricos, DFT

ABSTRACT

Linkage isomerism can occur in any metal complex with an ambidentate ligand, where the ligand has more than one atom that can bind to the metal center. The study of linkage isomerism reactions has grown in popularity in the last few decades due to the possibility of controlling the reaction parameters that favor the formation of a single linkage isomer. This can have applications in areas such as memory devices, molecular machines and even in medicinal chemistry. One way to modulate the formation of linkage isomers is by electrochemical processes, where de oxidation or reduction of the metal center favors a specific linkage isomer. Among the diverse complexes studied by electrochemical approaches we highlight the compounds $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$, btH = benzotriazole, as examples of linkage isomerism modulated by redox processes. To further understand the reasons of preferential linkage in these complexes, theoretical calculations employing Density Functional Theory were performed. In the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$, electronic calculations indicate that the oxidation of the ruthenium center leads to isomerization from the κS isomer, favored by Ru(II), to the κO isomer. This isomerization reaction is proposed to occur by an intramolecular mechanism, in accordance with experimental data. In the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$ complexes in the other hand, both oxidation states of the ruthenium center favor the $\kappa\text{N}1$ linkage isomer. However, deprotonation of the benzotriazole ligand causes the preferential formation of the $\kappa\text{N}2$ in both ruthenium oxidation states. In both oxidation states, calculations have shown that the isomerization reaction occurs via intramolecular mechanism, with the formation of a π complex as a transition state.

Keywords: linkage isomerism, theoretical calculations, DFT

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isômeros $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ (esquerda) e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (direita).	18
Figura 2. Diferentes formas de ligação dos ligantes NO_2^- , SCN^- e CN^- .	19
Figura 3. Estruturas genéricas dos 1,2,3-triazóis (esquerda) e dos 1,2,4-triazóis (direita).	22
Figura 4. Orbitais atômicos dos nitrogênios do 1,2,3-triazol participando no sistema aromático π (esquerda) e no sistema σ não-ligante (direita). Destacado em verde o nitrogênio pirrólico e em azul os piridínicos.	23
Figura 5. Coordenação dos 1,2,3-triazóis pelo nitrogênio (acima) e pelo carbono (abaixo).	24
Figura 6. Estrutura da molécula de benzotriazol (esquerda) e sua forma desprotonada (direita).	25
Figura 7. NBOs Lewis (esquerda) e não-Lewis (direita) da molécula de eteno.	30
Figura 8. Diagrama de orbitais moleculares da molécula de H_2 .	32
Figura 9. Pares doadores-receptores de NBOs referentes a interações de hiperconjugação da molécula de dmsu, com as respectivas energias estabilizantes decorrentes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.	38
Figura 10. Diagrama energético dos NBOs referentes aos pares de elétrons não ligantes dos átomos de enxofre e oxigênio da molécula de dmsu.	39
Figura 11. Diagrama de energia dos NBOs do centro de rutênio no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.	40
Figura 12. Diagrama de energia dos NBOs α (esquerda) e β (direita) do centro de rutênio no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$.	41
Figura 13. Isômeros κS (esquerda) e κO (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsu})]^{2+}$.	41
Figura 14. Orbitais híbridos (h_{Ru} e h_{S}) constituintes do NBO ligante ($\sigma_{\text{Ru-S}}$) entre o átomo de rutênio e o enxofre do ligante dmsu.	42
Figura 15. Interações do tipo doador-receptor entre os NBOs dos elétrons não ligantes do oxigênio e o orbital $\sigma^*_{\text{Ru-N}}$ com suas respectivas energias de estabilização resultantes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.	43
Figura 16. Pares doadores-receptores referentes a doação eletrônica do rutênio para o ligante dmsu, com suas respectivas energias de estabilização resultantes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.	43

Figura 17. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$	46
Figura 18. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$	47
Figura 19. Orbitais híbridos (h_{Ru} e h_{O}) constituintes do NBO ligante ($\pi_{\text{Ru-O}}$) entre o átomo de rutênio e o enxofre do ligante dmsO.	48
Figura 20. Pares doadores-receptores de NBOs referentes ao efeito do nitrogênio pirrólico na estabilização da molécula de btH, com as respectivas energias estabilizantes decorrentes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.	53
Figura 21. NBOs contendo os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios N1 e N2 da molécula de benzotriazol.	54
Figura 22. Estrutura dos isômeros κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$	54
Figura 23. NHOs constituintes dos NBOs ligantes entre o átomo de rutênio e os átomos de nitrogênio em ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$	55
Figura 24. Pares de NBOs doadores-receptores referentes à retroligação π nos isômeros κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$, com as respectivas energias de estabilização obtidas pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem.	56
Figura 25. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$	57
Figura 26. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$	58
Figura 27. Pares de NBOs doadores-receptores referentes à doação π do ligante para o metal nos isômeros κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$, com as respectivas energias de estabilização obtidas pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem.....	60
Figura 28. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$	62
Figura 29. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$	63
Figura 30. NBOs contendo os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios N1 e N2 da molécula de benzotriazol desprotonada.	65
Figura 31. NBOs ligantes, entre o átomo de rutênio e os nitrogênios do ligante bt, do isômero κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	66
Figura 32. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	68

Figura 33. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	69
Figura 34. NBOs ligantes com simetria π , entre o átomo de rutênio e os nitrogênios do ligante bt, do isômero κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$	70
Figura 35. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	72
Figura 36. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	73

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ciclo redox para um sistema apresentando isomeria de ligação.	20
Esquema 2. Proposta de mecanismo intramolecular para a reação de isomerização do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ para o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, com o complexo π como estado de transição.	22
Esquema 3. Tautomerismo da molécula de 1,2,3-triazol. A espécie 1H-1,2,3-triazol à esquerda e 2H-1,2,3-triazol à direita.	23
Esquema 4. Estruturas de ressonância da molécula de benzotriazol.	52
Esquema 5. Estruturas de ressonância decorrentes da deslocalização da carga negativa dos átomos de nitrogênio do ligante bt.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados da Su-Li EDA realizada para a molécula de H ₂ (kcal/mol). ⁸¹	32
Tabela 2. Resultados da Su-Li EDA para ambos isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (dmsO)] ²⁺ . Energias em kJ/mol.	44
Tabela 3. Distâncias entre os átomos do ligante e o centro de rutênio nas estruturas otimizadas do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (dmsO)] ²⁺ . Distâncias em Å.....	44
Tabela 4. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (dmsO)] ²⁺ . Energias em kJ/mol.	47
Tabela 5. Resultados da Su-Li EDA para ambos isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ dmsO] ³⁺ . Energias em kJ/mol.....	49
Tabela 6. Distâncias entre os átomos do ligante e o centro de rutênio nas estruturas otimizadas do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (dmsO)] ³⁺ . Distâncias em Å.....	50
Tabela 7. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (dmsO)] ³⁺ . Energias em kJ/mol.	51
Tabela 8. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ btH] ²⁺ . Energias em kJ/mol.....	56
Tabela 9. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (btH)] ²⁺ . Energias em kJ/mol.	58
Tabela 10. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ btH] ³⁺ . Energias em kJ/mol.....	60
Tabela 11. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (btH)] ³⁺ . Energias em kJ/mol.	62
Tabela 12. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ bt] ⁺ . Energias em kJ/mol.....	66
Tabela 13. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (bt)] ⁺ . Energias em kJ/mol.	68
Tabela 14. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo [Ru(NH ₃) ₅ bt] ²⁺ . Energias em kJ/mol.	70
Tabela 15. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo [Ru(NH ₃) ₅ (bt)] ²⁺ . Energias em kJ/mol.....	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ΔG – variação de energia livre

AO – orbital atômico

btH – benzotriazol

bt – benzotriazol desprotonado

DFT – teoria do funcional de densidade

dmsO – dimetilsulfóxido

ECP – potencial efetivo nuclear

EDA – análise de decomposição energética

IRC – coordenada intrínseca de reação

MO – orbital molecular

NAO – orbital natural atômico

NBO – orbital natural de ligação

NHO – orbital natural híbrido

NLMO – orbital molecular natural localizado

pKa – cologaritmo da constante de ionização ácida

RMN – ressonância magnética nuclear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	ISOMERIA DE LIGAÇÃO	18
1.1.2	Isômeros De Ligação Gerados Eletroquimicamente.....	20
1.1.3	Mecanismos Das Reações De Isomeria De Ligação	21
1.2	TRIAZÓIS	22
1.3	CÁLCULOS TEÓRICOS APLICADOS AO ESTUDO DE REAÇÕES DE ISOMERIA DE LIGAÇÃO	26
1.3.1	Orbitais Naturais De Ligação (NBOs)	29
1.3.2	Análises De Decomposição Energética	31
2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	34
2.1	OBJETIVO GERAL	34
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	MULTIPLICIDADE DE SPIN	35
3.2	OTIMIZAÇÕES DE GEOMETRIAS	35
3.3	ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO (NBOs)	36
3.4	ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO ENERGÉTICA DE SU E LI (SU-LI EDA)....	36
3.5	ESTUDOS MECANÍSTICOS	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+/3+}$	38
4.1.1	Dimetilsulfóxido (dmso).....	38
4.1.2	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+}$	41
4.1.3	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{3+}$	48
4.1.4	Conclusões Parciais	51
4.2	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$	52
4.2.1	Benzotriazol (btH)	52

4.2.2	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$	54
4.2.3	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$	59
4.2.4	Conclusões Parciais	63
4.3	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$	64
4.3.1	Benzotriazolato (bt).....	64
4.3.2	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$	65
4.3.3	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$	69
4.3.4	Conclusões Parciais	74
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE 1.	89

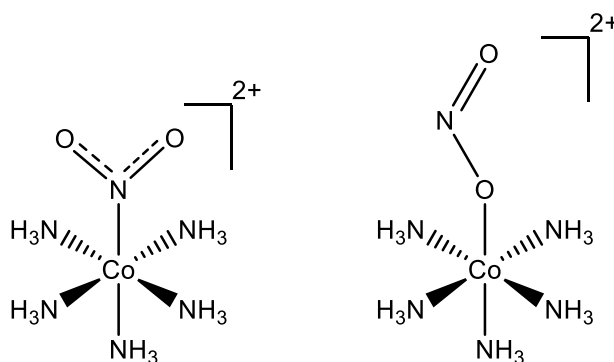
1 INTRODUÇÃO

1.1 ISOMERIA DE LIGAÇÃO

O estudo da isomeria de ligação tem seu início junto ao da própria química de coordenação, quando em 1907, Alfred Werner descreveu as diferenças estruturais dos compostos com diferentes cores, porém com a mesma fórmula química¹. Os compostos conhecidos como *xantho* (amarelo) e *isoxantho* (vermelho) eram conhecidos desde o final do século XIX como compostos com fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, porém Werner foi o primeiro a, corretamente, explicar as diferenças nas estruturas destes compostos, sendo assim o primeiro a descrever isômeros de ligação.

Atualmente, os compostos descritos por Werner são conhecidos pelas suas fórmulas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$, para os isômeros ligados pelo átomo de nitrogênio e de oxigênio respectivamente (Figura 1). Estes isômeros também podem ser chamados de isômeros nitro e nitrito, ou pela notação κN e κO , onde a letra grega κ (kappa) precede o átomo ligado ao centro metálico.²

Figura 1. Isômeros $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ (esquerda) e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (direita).



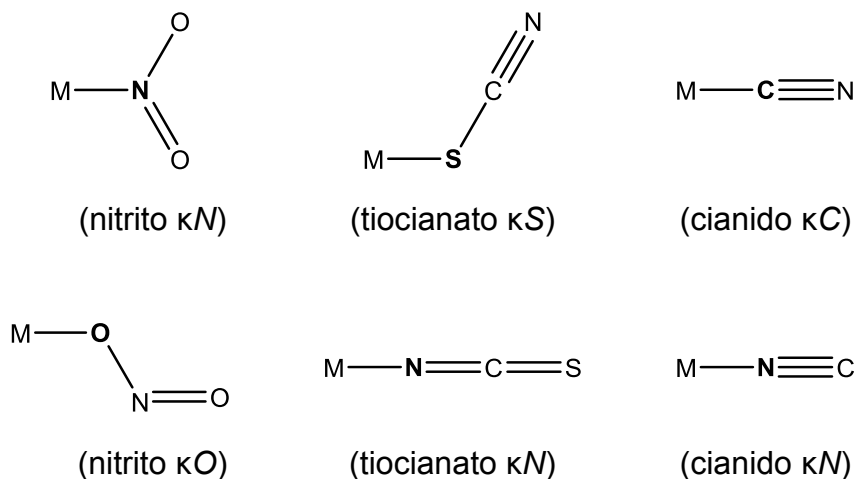
Desde então, este sistema foi extensivamente estudado, tanto em estado sólido, quanto em solução, sendo o sistema de escolha para o ensino de química de coordenação em diversos cursos de química.³⁻⁹

Não são somente complexos de cobalto que apresentam isomeria de ligação, a princípio, qualquer composto de coordenação pode apresentar esta isomeria, desde que existam ligantes ambidentados em sua estrutura.² Ligantes ambidentados são ligantes que apresentam mais de um possível sítio de ligação ao centro metálico.

INTRODUÇÃO

Dentre os diversos grupos que apresentam essa característica, são exemplos comumente encontrados em complexos metálicos os ligantes NO_2^- , SCN^- e CN^- (Figura 2).

Figura 2. Diferentes formas de ligação dos ligantes NO_2^- , SCN^- e CN^- .



Apesar da possível existência de praticamente infinitos compostos de coordenação capazes de apresentar isomeria de ligação, a maioria destes possui apenas um dos isômeros como espécie estável, sendo o outro isômero uma espécie transiente de difícil detecção. Portanto, há o interesse em espécies capazes de produzir isômeros metaestáveis, com tempos de meia-vida altos o suficiente para que estes possam ser detectados.²

A necessidade de gerar isômeros estáveis para que possam ser estudados, faz com que os principais complexos utilizados no estudo da isomeria de ligação contenham metais inertes a reações de substituição como Ru(III) , Ru(II) , Pt(II) , Co(III) , entre outros. Mesmo não garantindo a formação de isômeros metaestáveis, metais inertes à substituição costumam ser facilmente monitorados por meio de técnicas convencionais. Porém, raramente é realizada a síntese direta dos isômeros de ligação, sendo mais comumente utilizados métodos indiretos, nos quais a geração do isômero metaestável se dá pela decomposição ou pela reação de intermediários.^{2,10–}

12

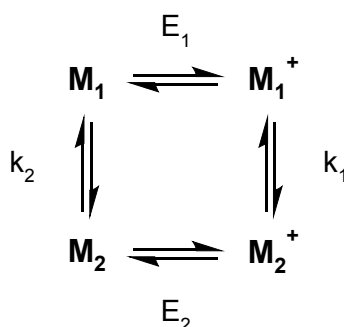
Além da síntese de isômeros metaestáveis, estes também podem ser gerados por meios fotoquímicos¹³, térmicos¹⁴, eletroquímicos¹⁵, induzidos por próton¹⁶ ou por solvente¹⁷.

1.1.2 Isômeros De Ligação Gerados Eletroquimicamente

A geração eletroquímica de isômeros de ligação consiste na geração de um complexo metálico que ao ter seu estado de oxidação alterado, por meio de uma aplicação de potencial elétrico, muda a forma de ligação com pelo menos um de seus ligantes. Assim, é possível a geração dinâmica dos isômeros, com possíveis aplicações em sistemas de memória^{18–20}, máquinas moleculares^{21,22} e outras aplicações em nanotecnologia²³.

Os estudos eletroquímicos normalmente utilizam ciclos de oxidação e redução dos compostos de interesse, de maneira a desencadear as reações de isomerização. Nestes ciclos, primeiramente, é aplicado um potencial (E_1) ao sistema em determinado estado de oxidação (M_1), oxidando-o para um estado M_1^+ . Ocorre então a reação de isomerização formando um estado M_2^+ , com constante cinética k_1 . A aplicação de um novo potencial (E_2) reduz o sistema para o estado M_2 , onde uma nova reação de isomerização ocorre, com constante cinética k_2 , restaurando o sistema M_1 (Esquema 1).²⁴

Esquema 1. Ciclo redox para um sistema apresentando isomeria de ligação.



Realizando estes ciclos redox, é possível a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas estudados, e a possibilidade de modular o potencial para a formação de um isômero de interesse gera as possíveis aplicações destes sistemas.²⁴

Nestes tipos de estudos, os complexos mais utilizados são aqueles contendo metais com configurações eletrônicas d^5 e d^6 de spin baixo como $[Fe(CN)_5L]^{3-/2-}$ e $[Ru(NH_3)_5L]^{2+/3+}$. O interesse nestes complexos surge do fato de as espécies reduzidas Fe(II) e Ru(II) possuírem forte capacidade doadora π , tendo uma maior

INTRODUÇÃO

afinidade por ligantes receptores π . Já quando em suas formas oxidadas, estes metais têm suas capacidades doadoras reduzidas, favorecendo a ligação à ligantes doadores de elétrons.²

Alguns dos complexos amplamente estudados eletroquimicamente são os complexos de rutênio com ligantes sulfóxidos, em especial o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$. Este composto foi estudado pela primeira vez por Yeh, Scott e Taube²⁵, que determinaram que a oxidação do complexo com Ru(II) à Ru(III) promove a isomerização do isômero κS ao isômero κO e a redução deste leva novamente à formação do isômero κS .

Os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$ também foram estudados por Tomita e Sano²⁴, que além de observar os mesmos padrões de isomerização do estudo de Yeh et al., foram capazes de obter parâmetros cinéticos precisos, assim como os efeitos da substituição do ligante dmso por ligantes sulfóxidos mais volumosos na velocidade da reação de isomerização. A substituição do ligante dmso pelo ligante dibutilsulfóxido (*n*-buso), por exemplo, aumenta a constante cinética da reação de isomerização $\text{Ru}^{\text{III}}\kappa\text{S} \rightarrow \kappa\text{O}$ de $0,37 \text{ s}^{-1}$ para $4,3 \text{ s}^{-1}$ e a substituição pelo ligante sec-butil sulfóxido (*s*-buso) aumenta a velocidade da reação em mais de 4 ordens de grandeza.²⁴

No entanto, na reação $\text{Ru}^{\text{II}}\kappa\text{O} \rightarrow \kappa\text{S}$ a substituição por *n*-buso reduz a constante cinética de $14,3 \text{ s}^{-1}$ para $9,6 \text{ s}^{-1}$ e a substituição por *s*-buso reduz para cerca de 6 s^{-1} , mostrando que substituintes mais volumosos ligados ao átomo de enxofre influenciam mais profundamente a cinética da isomerização $\text{Ru}^{\text{III}}\kappa\text{S} \rightarrow \kappa\text{O}$ em relação a isomerização $\text{Ru}^{\text{II}}\kappa\text{O} \rightarrow \kappa\text{S}$.²⁴

1.1.3 Mecanismos Das Reações De Isomeria De Ligação

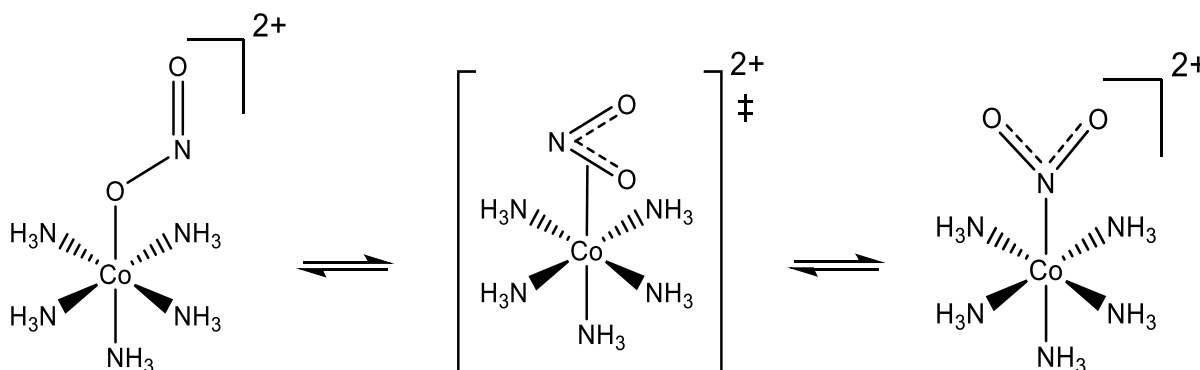
O correto mecanismo das reações de isomeria de ligação tem sido muito debatido pela comunidade científica especializada, com duas propostas de mecanismos sendo estudadas: o mecanismo intramolecular e o mecanismo intermolecular.²

O mecanismo intramolecular para as reações envolve a formação de um estado de transição constituído normalmente de complexos π com o ligante

INTRODUÇÃO

ambidentado (Esquema 2). Esta proposta de mecanismo tem sido a mais comumente encontrada na literatura, com diversos sistemas obedecendo cinéticas de reação condizentes com o mecanismo ²⁵⁻²⁸.

Esquema 2. Proposta de mecanismo intramolecular para a reação de isomerização do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ para o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, com o complexo π como estado de transição.

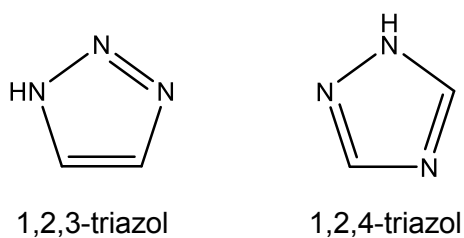


Diferentemente do mecanismo intramolecular, o mecanismo intermolecular envolve a substituição do ligante ambidentado por uma molécula de solvente, ou por outra molécula presente no meio reacional. Forma-se então um intermediário de reação que, em seguida, tem o solvente substituído novamente pelo ligante, porém desta vez ligando-se por um diferente sítio, formando o isômero de ligação. Poucos estudos propõem este tipo de mecanismo, sendo exclusivo a alguns poucos sistemas^{29,30}.

1.2 TRIAZÓIS

Uma classe de moléculas de grande interesse químico, devido às suas propriedades e reatividade, é a dos triazóis. Os triazóis são compostos heterocíclicos de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$, podendo ser 1,2,3-triazóis ou 1,2,4-triazóis (Figura 3), onde a numeração corresponde à posição dos átomos de nitrogênio no heterociclo.³¹

Figura 3. Estruturas genéricas dos 1,2,3-triazóis (esquerda) e dos 1,2,4-triazóis (direita).

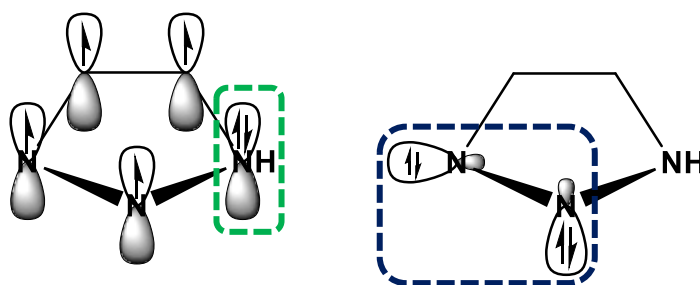


INTRODUÇÃO

Na química de coordenação, ligantes baseados em triazóis já foram utilizados com aplicações em catálise³²⁻³⁴, química medicinal³⁵, materiais magnéticos³⁶, fotovoltaicos³⁷ e sistemas eletroluminescentes^{38,39}. Neste estudo temos interesse principalmente nos 1,2,3-triazóis, devido a algumas características únicas destes compostos.

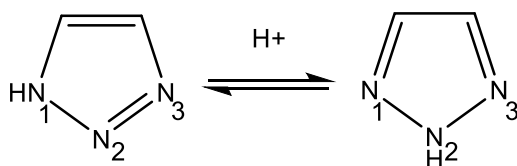
A estrutura eletrônica dos 1,2,3-triazóis é bastante peculiar, sendo que os três átomos de nitrogênio adjacentes possuem características distintas. O nitrogênio ligado ao átomo de hidrogênio, possui características comparáveis ao nitrogênio na molécula de pirrol, com o par de elétrons não ligante contribuindo para o sistema aromático do heterociclo. Já os outros dois nitrogênios possuem seus pares não ligantes no plano do anel, sendo similares ao nitrogênio da piridina (Figura 4).³¹

Figura 4. Orbitais atômicos dos nitrogênios do 1,2,3-triazol participando no sistema aromático π (esquerda) e no sistema σ não-ligante (direita). Destacado em verde o nitrogênio pirrólico e em azul os piridínicos.



O 1,2,3-triazol apresenta uma aromaticidade comparável à da piridina, sendo maior que a do pirrol e do imidazol. A presença do nitrogênio pirrólico contribui para a deslocalização eletrônica por possuir elétrons π não-ligantes que são deslocalizados pelo sistema π do anel. A maior aromaticidade comparada à do imidazol se deve à menor diferença de eletronegatividade entre átomos adjacentes. Portanto, a presença dos três átomos de nitrogênio em sequência é mais favorável à aromaticidade que os nitrogênios intercalados por um átomo de carbono do imidazol.⁴⁰

Esquema 3. Tautomerismo da molécula de 1,2,3-triazol. A espécie 1H-1,2,3-triazol à esquerda e 2H-1,2,3-triazol à direita.



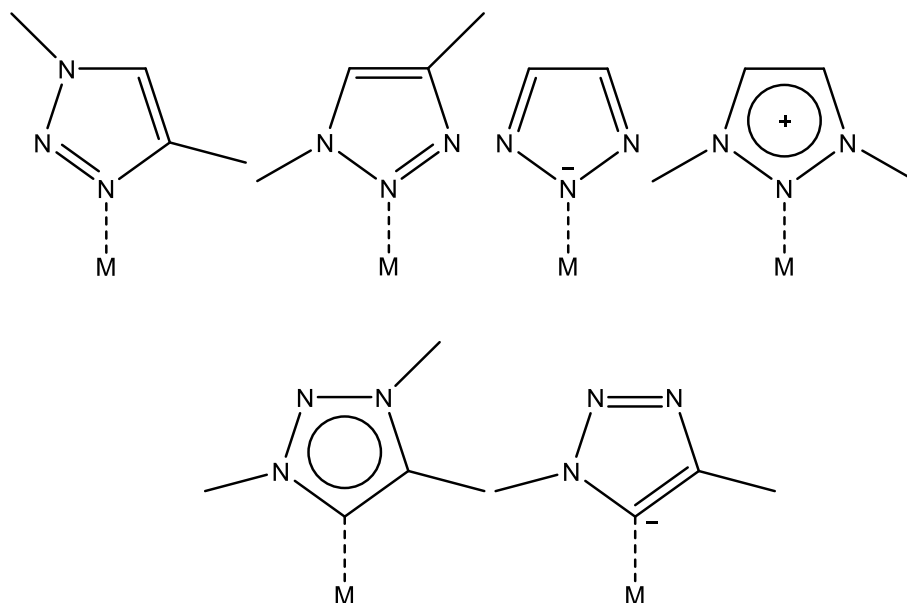
INTRODUÇÃO

Outra característica destes compostos é a presença de duas formas de tautomerismo. Uma destas formas é o tautomerismo degenerado do 1H-1,2,3-triazol, onde há a troca do hidrogênio do nitrogênio 1 para o nitrogênio 3, não alterando a estrutura da molécula. Outro tautomerismo envolve a troca do hidrogênio para o nitrogênio 2, formando a espécie 2H-1,2,3-triazol (Esquema 3).³¹

Segundo cálculos mecânico-quânticos⁴¹ a barreira energética para a interconversão entre os tautômeros é baixa, podendo ambas as espécies existir em equilíbrio. No entanto, em solução, a forma 1H-1,2,3-triazol é encontrada em maior abundância, uma vez que apresenta um grande momento de dipolo elétrico (4,55 Debye) fazendo com que esta seja estabilizada por interações de dipolo com o solvente. Já a forma 2H-1,2,3-triazol, eletronicamente mais estável uma vez que não há a repulsão de pares σ não-ligantes adjacentes, possui um momento de dipolo elétrico muito menor (cerca de 0,12 Debye) sendo mais abundante em fase gasosa, onde a estabilização por efeitos dipolares é quase ausente.⁴²

Os triazóis podem se coordenar com metais tanto pelos átomos de nitrogênio, quanto pelos átomos de carbono, podendo estar na forma neutra, na forma aniônica, ou ainda na forma catiônica (Figura 5). Portanto, os complexos metálicos com ligantes do tipo 1,2,3-triazol são candidatos a apresentar reações de isomeria de ligação.³¹

Figura 5. Coordenação dos 1,2,3-triazóis pelo nitrogênio (acima) e pelo carbono (abaixo).

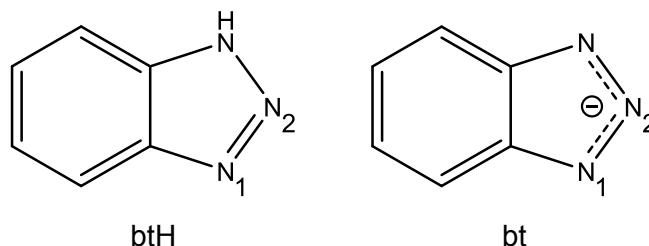


Um dos ligantes da classe dos triazóis presente em complexos que apresentam isômeros de ligação é o ligante aromático benzotriazol (Figura 6),

INTRODUÇÃO

conhecido pela sua excelente atividade inibidora da corrosão de alumínio, cobre, aço e outras ligas metálicas⁴³⁻⁴⁵. O benzotriazol possui pKa de 8,57 sendo encontrado nas formas neutra ou desprotonada na maioria dos estudos sobre a isomeria de ligação em compostos contendo este ligante.

Figura 6. Estrutura da molécula de benzotriazol (esquerda) e sua forma desprotonada (direita).



A isomeria de ligação de compostos contendo o benzotriazol já foi estudada em sistemas $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{btH})]^{3-/2-}$ ^{26,46} e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$ ²⁷. Nestes sistemas, podem existir os isômeros $\kappa\text{N}1$, quando o benzotriazol se coordena pelo nitrogênio 1, e $\kappa\text{N}2$, quando coordenado pelo nitrogênio 2.

Nos compostos de ferro, os estudos determinaram que ambos os isômeros existem em equilíbrio em solução aquosa, sendo possível identificar a presença desses por meio de análises de RMN, que apresentam sinais atribuídos aos dois possíveis isômeros. Utilizando métodos eletroquímicos, foram obtidos parâmetros termodinâmicos e cinéticos para este sistema, indicando a presença majoritária do isômero $\kappa\text{N}1$ em solução. Os parâmetros obtidos também indicam um mecanismo intramolecular para a reação de isomerização dos complexos de ferro, onde os autores sugerem a formação de um complexo π como estado de transição da reação.²⁶

Nos compostos de rutênio com o benzotriazol na forma desprotonada, apenas o isômero $\kappa\text{N}2$ é encontrado em solução. No entanto, estudos eletroquímicos nestes compostos revelam a isomeria de ligação, sendo possível a obtenção dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a reação de isomerização. Novamente, os dados cinéticos e termodinâmicos indicam o mecanismo intramolecular como o mais provável para a isomerização dos complexos.²⁷

O estudo teórico dos isômeros de ligação dos penta(amin)-complexos de rutênio com dimetilsulfóxido e com benzotriazol, com objetivo de compreender a

INTRODUÇÃO

preferencial coordenação por um ou outro nitrogênio, assim como aspectos do mecanismo da reação de isomerização é o tema do presente trabalho.

1.3 CÁLCULOS TEÓRICOS APLICADOS AO ESTUDO DE REAÇÕES DE ISOMERIA DE LIGAÇÃO

Com o aumento do poder computacional nas últimas décadas, cálculos teóricos de sistemas químicos têm surgido como uma grande ferramenta em diversas áreas da química, sendo utilizados tanto para previsões espectroscópicas e de reatividade, quanto para o desenvolvimento de novos compostos e materiais. Estes cálculos em sua maioria utilizam a mecânica quântica para a obtenção das propriedades dos sistemas de interesse.

A mecânica quântica tem seus primórdios no início do século XX, quando fenômenos como o efeito fotoelétrico e a radiação do corpo negro não podiam ser explicados com as leis da física conhecidas até aquele momento. Isto foi o estopim para uma das grandes revoluções da física, que culminaria com o surgimento de uma nova teoria, a teoria quântica. Entre as mais importantes realizações da teoria quântica destacam-se a formulação da Equação de Schrödinger e a formulação matricial da mecânica quântica por Heisenberg, que renderam prêmios Nobel a ambos os cientistas.^{47,48}

Na formulação da Equação de Schrödinger, os sistemas quânticos são descritos por funções de onda, que fornecem a completa informação sobre estes sistemas, sendo possível a obtenção das grandezas físicas como momento, posição e energia. No entanto, apenas os sistemas mais simples podem ser resolvidos de maneira exata pela Equação de Schrödinger. Sendo assim, um dos objetivos centrais da química teórica é o desenvolvimento de métodos e aproximações para a obtenção da função de onda, de sistemas químicos relevantes, de maneira rápida e precisa. Um dos métodos mais utilizados atualmente é conhecido como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).⁴⁹

A ideia de se utilizar a densidade eletrônica para a obtenção de informações de sistemas moleculares é tão antiga quanto a formulação da própria mecânica quântica. Inicialmente, a utilização da densidade eletrônica se deu mais por intuição

INTRODUÇÃO

do que baseada solidamente por argumentos físicos, como no modelo de Thomas-Fermi-Dirac e no método Hartree-Fock-Slater (conhecido também como X_α).⁴⁹ Somente em 1964 Hohenberg e Kohn forneceram uma justificativa física para esta utilização. O agora conhecido Teorema de Hohenberg Kohn⁵⁰ é a pedra fundamental do DFT.

O nome Teoria do Funcional de Densidade evoca o conceito matemático de funcional, portanto é relevante uma breve explicação sobre o que é um funcional. Assim como uma função pode ser descrita como uma regra de como associar um número a outro, um funcional pode ser descrito como uma regra para associar uma função a um número. A notação utilizada para se distinguir um funcional é o colchete, de maneira que $F[f]$ é um funcional da função f .^{49,51}

Por exemplo, a Equação 1 representa uma função, enquanto a Equação 2 representa um funcional, lembrando que tanto função como funcional resultam um número e não outras funções ou funcionais.

$$f(x) = x^2 + 1 \quad (1)$$

$$F[f] = \int_0^2 f(x) dx \quad (2)$$

Enquanto nos métodos baseados em função de onda a energia é um funcional da função de onda, no DFT, a energia total do sistema é um funcional da densidade eletrônica.

Apesar de o Teorema de Hohenberg-Kohn justificar a utilização da densidade eletrônica como grandeza principal para a obtenção das propriedades dos sistemas estudados, não há nada no teorema a respeito de como realizar esta tarefa. A maneira de obtenção das propriedades de um sistema foi descrita apenas um ano após a publicação do teorema, quando Kohn e Sham⁵² desenvolveram um método de cálculo, utilizando as agora conhecidas Equações de Kohn-Sham, que permitiu a aplicação prática do DFT.

Nos métodos baseados nas equações de Kohn-Sham, a energia do sistema consiste de quatro termos (funcionais da densidade eletrônica), referentes a diferentes contribuições energéticas (Equação 3).

INTRODUÇÃO

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3)$$

Onde, $T_s[\rho]$ é o termo de energia cinética, $V_{ne}[\rho]$ é o termo da energia potencial de atração entre núcleo e elétron, $J[\rho]$ é a energia clássica de repulsão entre elétrons e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca e correlação eletrônica.

A forma explícita dos três primeiros termos é conhecida e pode ser encontrada em diversos textos sobre o tema^{49,51,53}. Entretanto, não é conhecida uma forma explícita do último termo, sendo utilizadas apenas representações aproximadas deste.

Como a aproximação do funcional de troca e correlação eletrônica pode acarretar em grandes erros nos resultados obtidos por cálculos, foram desenvolvidos diversos funcionais aproximados, de maneira a possibilitar a escolha do melhor funcional para o sistema a ser estudado. Dentre os funcionais mais utilizados, destacam-se nos estudos de sistemas inorgânicos os funcionais BP86^{54–56}, B3LYP^{57–60}, PBE0^{61,62} e M06^{63,64}.

Aspectos mecanísticos^{65–67} de reações de isomeria de ligação, assim como aspectos da natureza da ligação^{67–70} dos isômeros são constantemente estudados por meio de cálculos empregando o DFT. Nestes estudos, são utilizados diversos métodos de descrição da ligação química. Estes métodos podem ser divididos em três principais grupos⁷¹.

Um destes grupos é formado por métodos focados no rearranjo de cargas associado pelo pareamento dos elétrons na formação da molécula pelos seus fragmentos (no caso mais simples átomos). Neste grupo estão incluídos métodos como Orbitais Naturais de Ligação (NBOs)^{72–74}, Átomos em Moléculas (AIM)⁷⁵, Função de Localização Eletrônica (ELF)⁷⁶ e Análise de Decomposição de Carga (CDA)⁷⁷.

O segundo grupo é formado por métodos que focam na decomposição da energia de ligação em contribuições quimicamente relevantes, como interações orbitais, eletrostáticas, entre outras. Fazem parte deste grupo a decomposição energética proposta por Morokuma e Kitaura⁷⁸, o método do Estado de Transição Estendido (ETS)⁷⁹, a Decomposição Energética Natural (NEDA)⁸⁰, a decomposição energética proposta por Su e Li (Su-Li EDA)⁸¹, a Teoria de Perturbação Adaptada por Simetria (SAPT)⁸² e a Decomposição de Energia Local (LED)^{83,84}, entre outros.

INTRODUÇÃO

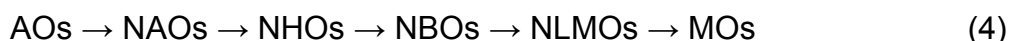
Já o terceiro grupo contém os métodos que descrevem a ligação química por meio de índices como ordens de ligação. Exemplos de métodos deste grupo são os desenvolvidos por Pauling⁸⁵, Mayer⁸⁶ e Wiberg⁸⁷.

Neste trabalho, foram utilizados NBOs, assim como a Su-Li EDA para a análise da ligação química. Estes métodos serão descritos nas próximas sessões.

1.3.1 Orbitais Naturais De Ligação (NBOs)

A técnica de análise de orbitais naturais de ligação (NBO – *Natural Bond Orbitals*), foi desenvolvida com o intuito de auxiliar na análise de ligações químicas, fornecendo uma visão localizada de ligações e de pares de elétrons não ligantes familiar às estruturas de Lewis, muito utilizadas por diversos profissionais da química, tanto no ensino, quanto na pesquisa.⁸⁸

Fundamentalmente, a técnica de NBO consiste em uma sequência de transformações dos orbitais atômicos (AOs), descritos pelo conjunto de funções de base, em diversos conjuntos de orbitais “naturais”: orbitais atômicos naturais (NAOs), orbitais híbridos naturais (NHOs) e orbitais naturais de ligação (NBOs). A partir dos NBOs é possível gerar orbitais moleculares semi-localizados (NLMOs) bem como os próprios orbitais moleculares (MOs).⁷² Todos estes conjuntos gerados são capazes de descrever exatamente qualquer propriedade contida na função de onda do sistema.⁷⁴

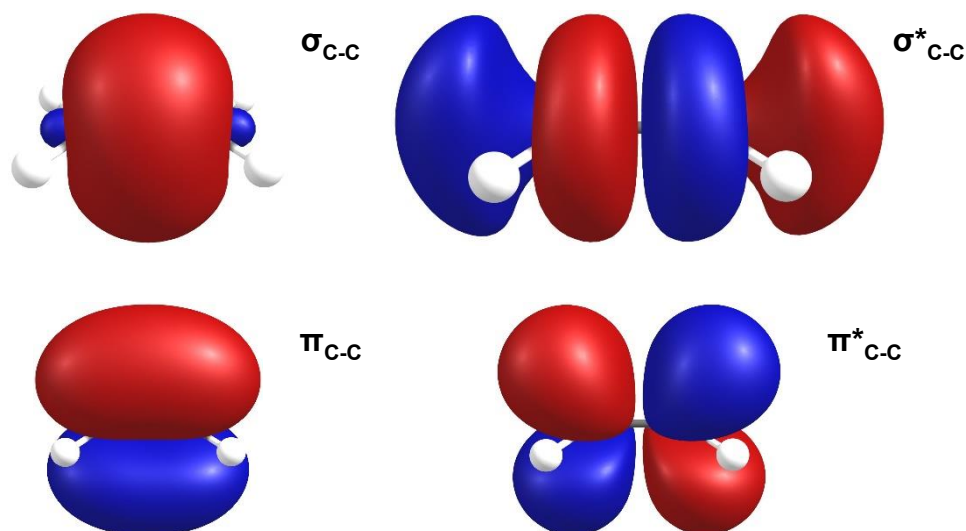


Das transformações apresentadas, a mais fundamental consiste da transformação dos orbitais atômicos para os orbitais atômicos naturais. Enquanto os AOs são representações de orbitais em átomos livres, os NAOs são otimizados para o ambiente molecular sendo, de certa maneira, os orbitais atômicos efetivos dos átomos. Esta transformação é a que distingue fundamentalmente os NBOs de demais métodos de descrição da ligação química.⁷²

Os NBOs gerados por estas transformações são separados em dois grupos distintos: orbitais do tipo Lewis e orbitais não-Lewis. Os orbitais do tipo Lewis são os orbitais considerados como ideais para a descrição da molécula, enquanto os orbitais não-Lewis são orbitais virtuais.⁷⁴

Utilizando como exemplo a molécula de eteno, os orbitais Lewis seriam os orbitais ligantes σ e π entre os átomos que constituem a molécula, assim como os orbitais contendo os elétrons mais internos e possíveis orbitais contendo pares de elétrons não-ligantes. Os orbitais não-Lewis, por sua vez, seriam os orbitais anti-ligantes σ^* e π^* e os demais orbitais virtuais da molécula (Figura 7).⁷⁴

Figura 7. NBOs Lewis (esquerda) e não-Lewis (direita) da molécula de eteno.



A análise de NBOs também fornece informações energéticas dos sistemas estudados por meio de duas metodologias distintas.

Uma destas metodologias é a análise de teoria de perturbação de segunda ordem dos NBOs gerados. Nesta análise, as estabilizações energéticas geradas por todas as interações entre orbitais Lewis e não-Lewis são analisadas de maneira perturbativa, possibilitando a identificação de pares de NBOs doadores-receptores (Lewis e não-Lewis, respectivamente). Estas interações podem ser indicativas de fenômenos como hiperconjugação e efeitos de doação eletrônica em compostos de coordenação.^{72,74}

Outra metodologia de análise energética dos NBOs é a remoção de orbitais específicos da molécula e subsequente cálculo da energia da estrutura resultante. A diferença energética encontrada entre a estrutura eletrônica original e a com orbitais removidos é atribuída ao efeito destes na estabilização da molécula. Esta análise se diferencia da citada no parágrafo anterior por ser de origem variacional e não de origem perturbativa.^{72,74}

INTRODUÇÃO

No contexto do estudo da isomeria de ligação, estas análises energéticas podem ser utilizadas para a determinação dos motivos da preferencial coordenação por um sítio específico do ligante.

1.3.2 Análises De Decomposição Energética

A análise de decomposição da energia (EDA – *Energy Decomposition Analysis*) foi desenvolvida primeiramente por Morokuma e Kitaura⁷⁸ e, independentemente, por Ziegler e Rauk⁷⁹, como um método para estabelecer uma ponte entre a mecânica quântica e uma interpretação simples da ligação química.⁸⁹

O foco da técnica de EDA está na análise da energia de interação (ΔE^{int}) que é a diferença de energia entre a molécula e os fragmentos que a compõem. Esta energia de interação é composta de diversos termos, dependendo do método utilizado para a EDA. Atualmente existem diversos métodos de decomposição energética, como algoritmos para estudos de diversos fragmentos⁹⁰, decomposição energética natural (NEDA)⁸⁰ e EDA utilizando orbitais moleculares totalmente localizados⁹¹.

Neste trabalho foi utilizada a EDA proposta por Su e Li⁸¹, na qual a ΔE^{int} é composta por: um termo de troca ΔE^{ex} e um termo de repulsão ΔE^{rep} , relacionados à troca de elétrons entre os fragmentos e a repulsão de Pauli respectivamente; um termo eletrostático ΔE^{ele} , que corresponde a energia de interação entre os fragmentos quando estes são aproximados até a configuração final da molécula, mantendo suas funções de onda como fragmentos isolados; um termo de polarização ΔE^{pol} , que corresponde a interação entre orbitais vazios e ocupados dentro de um único fragmento e também entre fragmentos e ainda um termo de dispersão ΔE^{disp} relacionado a correlação eletrônica.

De maneira geral, pode-se calcular a ΔE^{int} pela soma de todos os seus componentes:

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (5)$$

Além da energia de interação, existe também a energia de preparação ΔE^{prep} , que consiste da energia necessária para distorcer geometricamente e excitar eletronicamente os fragmentos de seus estados de equilíbrio às suas conformações pré-interação.⁹² Desta maneira, a energia de dissociação (D_e) é definida como:

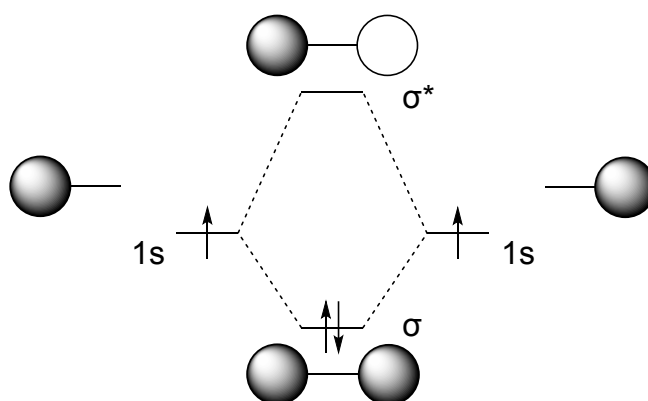
INTRODUÇÃO

$$-D_e = \Delta E^{int} + \Delta E^{prep} \quad (6)$$

A Su-Li EDA já foi aplicada a diversos sistemas químicos, com resultados condizentes com as expectativas decorrentes de resultados experimentais.^{67,81,93} Um bom exemplo para a melhor compreensão dos termos da decomposição energética é a molécula de H₂.

O diagrama de orbitais moleculares do H₂ é um dos mais simples possíveis, consistindo de um orbital σ ligante e um orbital σ^* anti-ligante, formados pelos orbitais atômicos 1s dos átomos de hidrogênio e contendo dois elétrons no orbital ligante.⁴⁸

Figura 8. Diagrama de orbitais moleculares da molécula de H₂.



A Su-Li EDA já foi realizada neste sistema⁸¹ escolhendo-se como fragmentos os átomos de hidrogênio com um elétron cada. Os resultados desta análise energética encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Dados da Su-Li EDA realizada para a molécula de H₂ (kcal/mol).⁸¹

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
H-H	-1,47	0,00	0,00	-82,35	-25,38	-109,21

O valor de energia de interação calculado é muito próximo do valor experimental da energia de dissociação do H₂ (109,5 kcal.mol⁻¹). O pequeno termo eletrostático é causado pela penetração da carga dos elétrons que excede a penetração da carga núcleo-elétron. Os termos de troca e de repulsão são zero devido a interações de troca existirem apenas em elétrons de mesmo spin, como os elétrons na molécula de H₂ possuem spins opostos, estes termos são nulos. Quando os átomos de H formam a molécula de H₂ os orbitais atômicos 1s mudam de forma para a formação dos orbitais moleculares σ , gerando o alto termo de polarização.⁸¹

INTRODUÇÃO

Estes dados mostram como a Su-Li EDA pode ser utilizada para uma descrição quimicamente relevante da ligação química entre dois fragmentos moleculares. Sendo então útil para a avaliação da interação entre os ligantes ambidentados e os centros metálicos em complexos que apresentam isomeria de ligação.^{67,93}

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Contribuir para a compreensão das ligações químicas, dos efeitos eletrônicos e da energética de reações de isomeria de ligação em compostos de coordenação do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+/3+}$, onde L = dimetilsulfóxido e benzotriazol, por meio de cálculos mecânico-quânticos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar estudos de modelagem molecular (determinação de geometrias otimizadas) e de mapeamento da estrutura eletrônica dos ligantes e dos respectivos compostos de coordenação;
- b) Descrever a ligação química nos compostos de coordenação de interesse utilizando em conjunto os métodos de Su-Li EDA e NBOs;
- c) Acessar, em nível teórico, as estabilidades relativas dos possíveis isômeros de ligação através de cálculos de DFT;
- d) Elucidar aspectos do mecanismo das reações de isomerização nos compostos de interesse por meio de cálculos teóricos;
- e) Comparar os resultados obtidos com os resultados experimentais descritos na literatura;
- f) Racionalizar os resultados encontrados com o intuito de melhor compreender a seletividade dos íons de Ru(II/III) frente a bases polifuncionais;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MULTIPLICIDADE DE SPIN

As moléculas de dmso e benzotriazol, possuem camada eletrônica fechada (sem elétrons desemparelhados), assim como os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$. Portanto, os cálculos realizados para estes compostos assumiram um estado fundamental singleto, sendo empregado o método de Kohn-Sham restrito (RKS – do inglês *Restricted Kohn-Sham*).

Os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$, nos quais o átomo de rutênio possui estado de oxidação 3+, possuem camadas eletrônicas abertas. Como complexos de Ru(III) são de spin baixo, foi assumida a presença de apenas um elétron desemparelhado nestes compostos. Sendo assim, a multiplicidade de spin destes complexos foi considerada como dubleto, empregando-se o método de Kohn-Sham não-restrito (UKS – do inglês *Unrestricted Kohn-Sham*) para os cálculos com estes compostos.

3.2 OTIMIZAÇÕES DE GEOMETRIAS

A otimização de geometria das moléculas estudadas foi realizada no programa ORCA 4.0.1⁹⁴. Para a etapa de otimização, foram utilizados o conjunto de funções de base Def2-TZVP⁹⁵ e como conjunto auxiliar o Def2/J⁹⁶. O funcional empregado foi o BP86. Efeitos relativísticos foram considerados através da utilização do *Effective Core Potential* Def2-ECP substituindo os 16 elétrons mais internos do átomo de rutênio⁹⁷. Para um aumento na velocidade do cálculo foi utilizada a aproximação RI-J⁹⁸.

Todas as geometrias obtidas foram confirmadas como mínimos na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos numéricos de frequência, nos quais não foram constadas frequências imaginárias de vibração. Estes cálculos foram realizados com os mesmos parâmetros utilizados na etapa de otimização da geometria.

3.3 ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO (NBOs)

No presente estudo, os cálculos de NBOs foram realizados utilizando o programa GenNBO 6.0, o qual possui interface com o programa ORCA 4.0.1. Desta maneira, o cálculo foi realizado a partir das estruturas geometricamente otimizadas, utilizando o funcional PBE0 e o conjunto de funções de base Def2-TZVP e Def2/J, utilizando a técnica de resolução da identidade (RIJCOSX⁹⁸) assim como a utilização de ECP substituindo os elétrons mais internos do rutênio.

3.4 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO ENERGÉTICA DE SU E LI (SU-LI EDA)

A EDA foi realizada neste trabalho utilizando o programa GAMESS, no qual estão implementados tanto o algoritmo desenvolvido por Morokuma e Kitaura, quanto o desenvolvido por Su e Li. Para o cálculo foi utilizado o conjunto de funções de base Def2-TZVP e o funcional PBE0. Efeitos relativísticos foram levados em conta por meio da utilização de um ECP para os elétrons mais internos do rutênio.

Para os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$, os fragmentos escolhidos para a análise foram a molécula neutra de dmsO no estado singleto e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, também no estado singleto. Similarmente, para os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ foram escolhidos como fragmentos a molécula neutra de benzotriazol e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, ambos no estado singleto. Para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$ os fragmentos escolhidos foram a espécie aniônica do benzotriazol desprotonado, com carga -1 e no estado singleto, e novamente o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

O mesmo padrão de escolha dos fragmentos foi realizado para os complexos com Ru(III). Porém, nestes casos foi considerado um estado dubleto para o fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, devido a configuração eletrônica de camada aberta deste complexo.

3.5 ESTUDOS MECANÍSTICOS

Para os estudos do mecanismo das reações de isomerização foram otimizadas as geometrias tanto dos isômeros de interesse, quanto dos estados de transição propostos, utilizando o software ORCA 4.0.1 com o funcional PBE0, o

MATERIAIS E MÉTODOS

conjunto de funções de base Def2-TZVP e o conjunto auxiliar Def2/J para a aproximação RIJCOSX.

As geometrias dos isômeros foram confirmadas como mínimos na PES por meio de cálculos numéricos de frequência, assim como as geometrias dos estados de transição foram confirmadas como pontos de sela ao apresentarem somente uma frequência imaginária. Estes cálculos de frequência também forneceram os parâmetros termodinâmicos destas reações.

Após a otimização das geometrias, foram realizados cálculos de coordenadas intrínsecas de reação (IRC) para a compreensão mais detalhada da reação. Estes cálculos foram realizados no software Gaussian 09, utilizando-se o funcional PBE0 e o conjunto de funções de base Def2-TZVP, junto com ECP para o átomo de rutênio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$

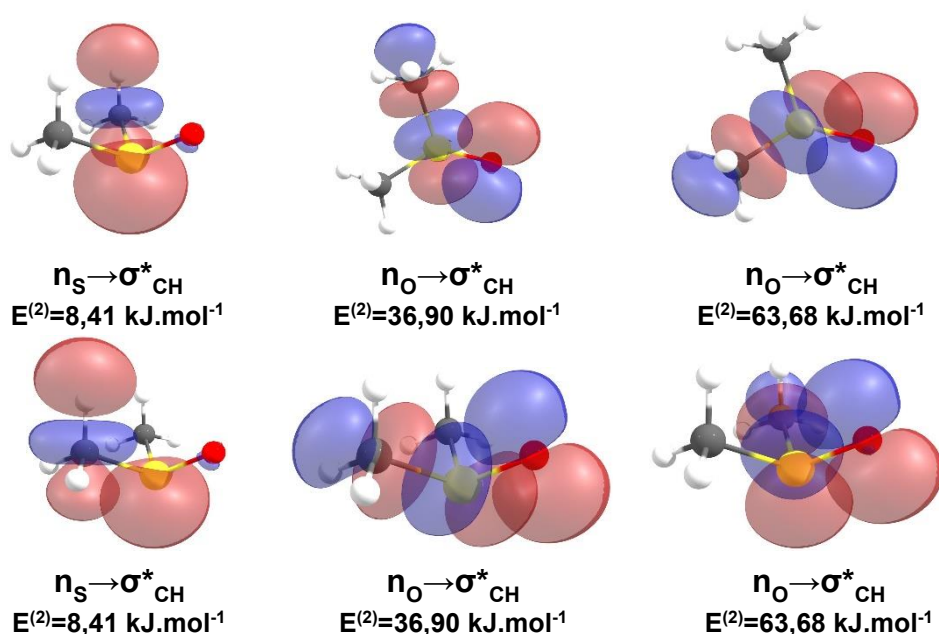
4.1.1 Dimetilsulfóxido (dmsO)

Previamente ao estudo dos isômeros dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$, foi realizada a análise de NBOs da molécula de dimetilsulfóxido, com o objetivo de elucidar a estrutura eletrônica da mesma e auxiliar na compreensão de suas interações com o centro de rutênio.

Após otimizada a geometria da molécula de dmsO, a análise de NBOs resultou em uma estrutura eletrônica não usual para a molécula, com a existência de apenas uma ligação simples entre os átomos de enxofre e oxigênio, resultando em um par de elétrons não ligante no átomo de enxofre e três pares não ligantes no oxigênio. Devido a esta estrutura inesperada, foi aprofundada a análise dos NBOs.

Primeiramente foram analisados os resultados da aplicação de teoria de perturbação de segunda ordem nos orbitais gerados pela análise. Os resultados mostraram efeitos relevantes de deslocalização eletrônica envolvendo pares doadores-receptores: $n_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}}$ e $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}}$ (Figura 9), que geram estabilizações energéticas entre $8,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ até $63,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 9. Pares doadores-receptores de NBOs referentes a interações de hiperconjugação da molécula de dmsO, com as respectivas energias estabilizantes decorrentes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



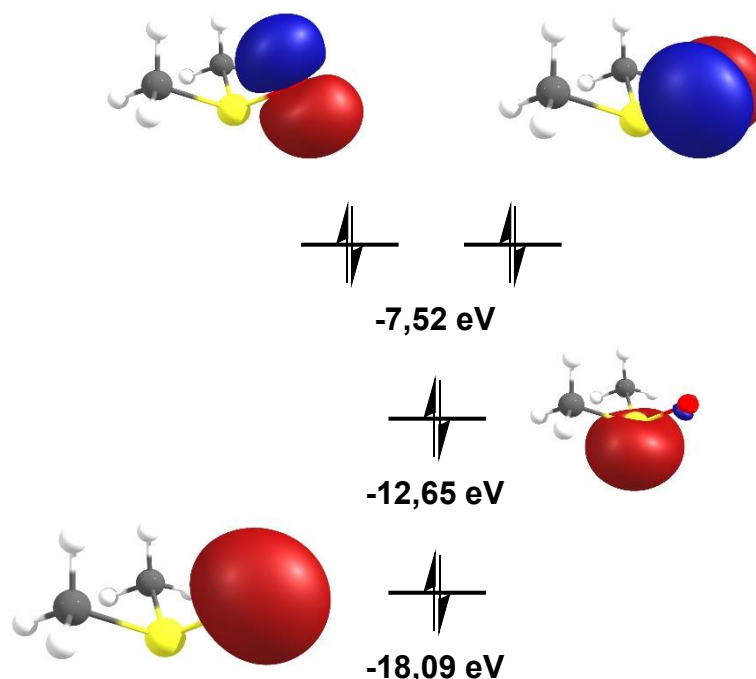
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilização energética resultante de efeitos de deslocalização eletrônica também foi analisada pela remoção de orbitais não-Lewis da molécula de dmsso, gerando assim uma estrutura ideal com orbitais totalmente localizados. A diferença energética entre a estrutura prévia à remoção e a após a remoção fornece a energia de estabilização resultante da deslocalização eletrônica.

A remoção dos orbitais não-Lewis gerou uma desestabilização energética de $752,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$, demonstrando a importância dos efeitos de deslocalização eletrônica para a estabilização da molécula. Entretanto, ainda é possível remover pares de orbitais específicos, podendo então se determinar efeitos energéticos da deslocalização de apenas um par doador-receptor. Desta maneira, é possível a análise de efeitos como a hiperconjugação no dmsso.

A remoção apenas dos pares de orbitais apresentados na Figura 9, gera uma desestabilização energética de $233,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ em relação a estrutura sem nenhum orbital removido. Portanto, pela análise energética dos NBOs, podemos descrever a molécula de dmsso como possuindo fortes interações hiperconjugativas que estabilizam a mesma.

Figura 10. Diagrama energético dos NBOs referentes aos pares de elétrons não ligantes dos átomos de enxofre e oxigênio da molécula de dmsso.

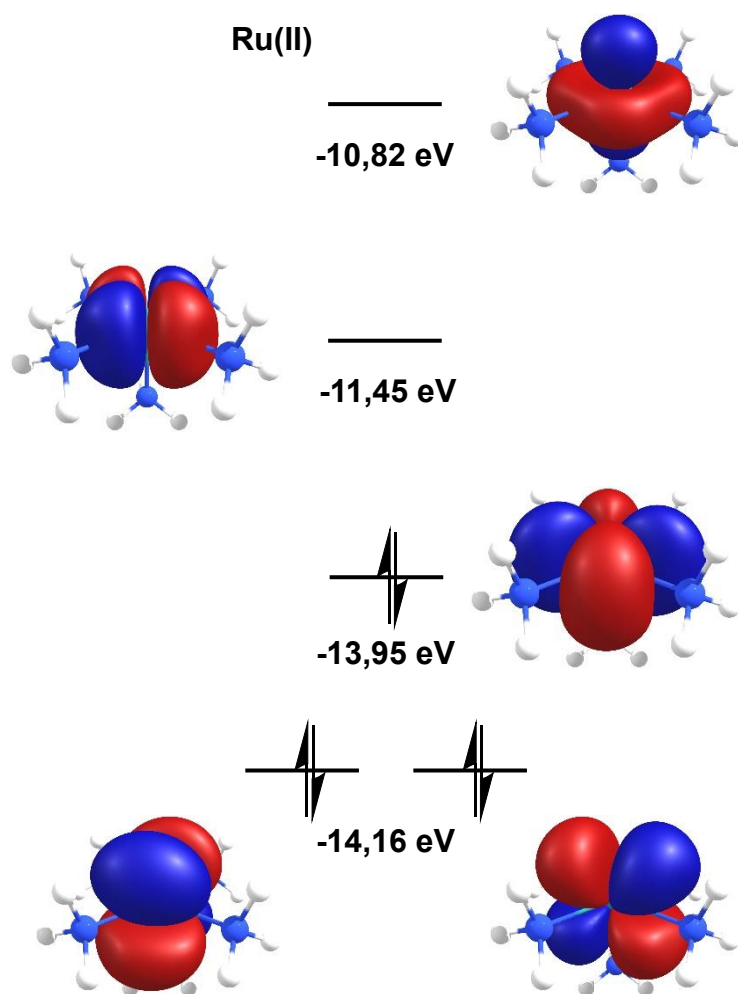


Por fim, podemos analisar a energia relativa dos orbitais contendo os pares de elétrons não-ligantes nos átomos de enxofre e oxigênio da molécula, mostrados na

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 10. Comparando a energia destes orbitais com a energia dos NBOs do centro de rutênio dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$ (Figura 11 e Figura 12), podemos esperar um maior efeito doador do ligante para o metal através do átomo de enxofre em complexos com Ru(II) e através do átomo de oxigênio em complexos com Ru(III), devido a menor diferença energética entre os NBOs doadores e receptores nos respectivos complexos.

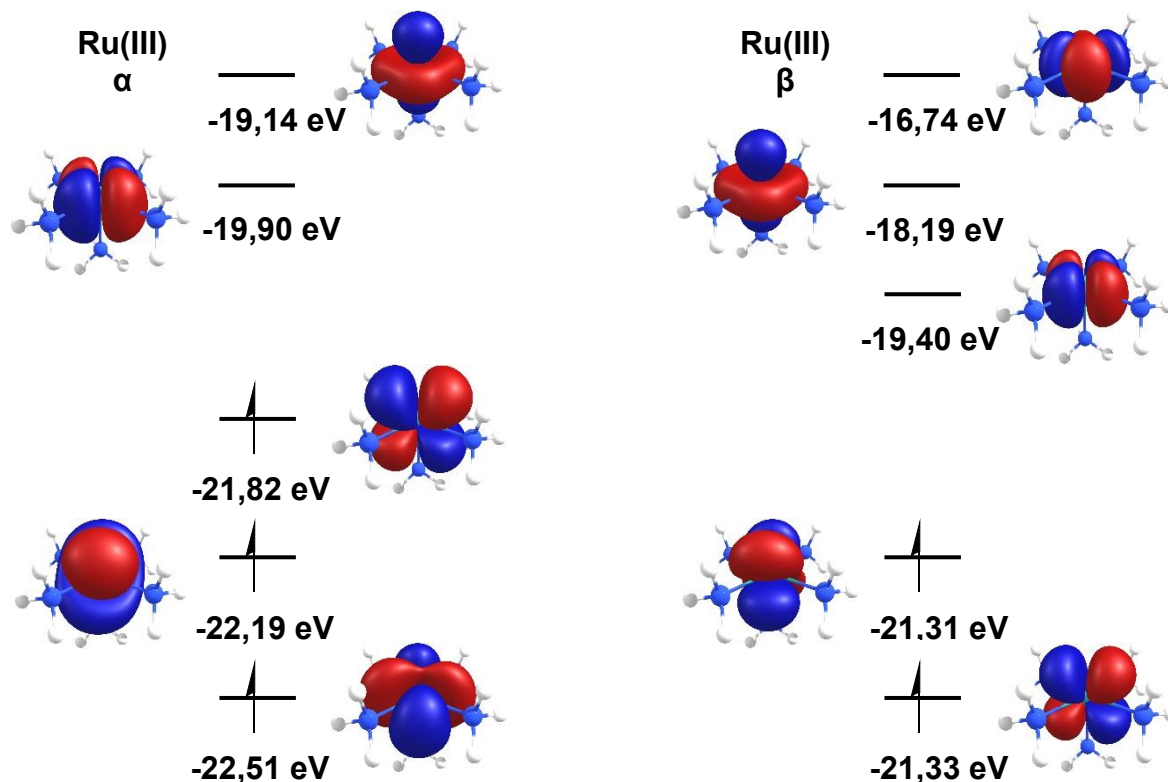
Figura 11. Diagrama de energia dos NBOs do centro de rutênio no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.



Podemos concluir então que tanto o átomo de oxigênio, quanto o átomo de enxofre podem atuar como bases de Lewis, podendo a capacidade doadora destes determinar o isômero preferencialmente formado. Porém, outros efeitos como a retroligação π e efeitos de solvente também influenciam a interação entre ligante e metal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

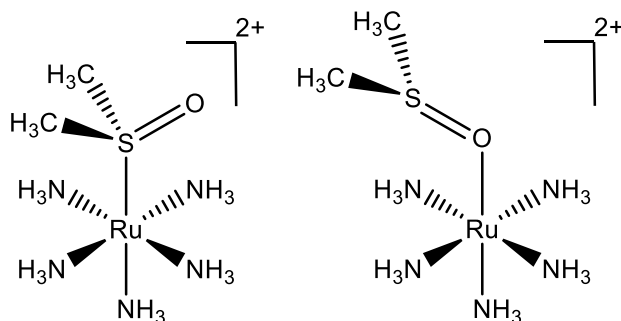
Figura 12. Diagrama de energia dos NBOs α (esquerda) e β (direita) do centro de rutênio no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$.



4.1.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$

Após os estudos realizados somente com a molécula do ligante dmsO, foi realizado o estudo dos isômeros κO e κS (Figura 13) dos complexos com o rutênio no estado de oxidação 2+.

Figura 13. Isômeros κS (esquerda) e κO (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$.



Primeiramente a estabilidade relativa entre os isômeros foi examinada através do ΔG entre ambas as espécies, onde o isômero κO mostrou-se $12,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável que o isômero κS . Porém, muito cuidado se deve ter ao analisar apenas este

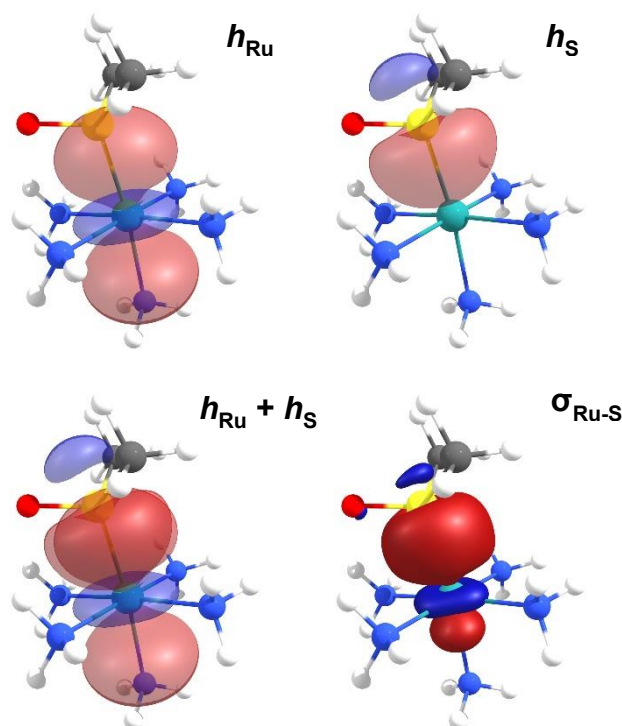
RESULTADOS E DISCUSSÃO

valor, pois como já foi demonstrado por Kato et al.⁶⁹, este valor é muito dependente do funcional utilizado e também da consideração ou não da presença de solvente. A dependência do solvente surge de efeitos entrópicos decorrentes do arranjo das moléculas de solvente devido à eletronegatividade no átomo não ligado, como demonstrado por Tomita et al.²⁴.

Após a determinação da estabilidade relativa das espécies, foi realizada a análise de NBOs das mesmas.

Para o isômero κS , a análise de NBOs mostra um orbital ligante entre o átomo de rutênio e o átomo de enxofre, com uma grande contribuição do orbital híbrido do átomo de enxofre e uma pequena contribuição do orbital híbrido do rutênio (Figura 14). Portanto, podemos dizer que este NBO é resultante da doação σ do enxofre para um orbital d vazio no rutênio.

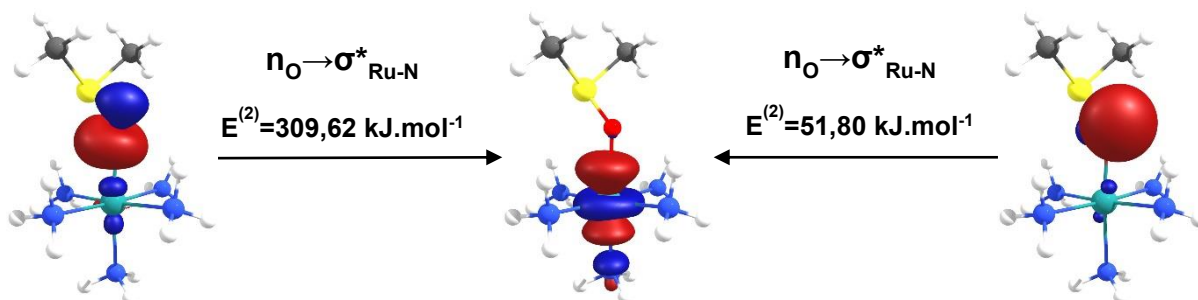
Figura 14. Orbitais híbridos (h_{Ru} e h_S) constituintes do NBO ligante (σ_{Ru-S}) entre o átomo de rutênio e o enxofre do ligante dmsO.



Para o isômero κO , não houve a formação de um NBO ligante entre o rutênio e o oxigênio. Porém, a análise de teoria de perturbação de segunda ordem mostra altas energias de estabilização decorrentes dos pares doadores-receptores $n_O \rightarrow \sigma^*_{Ru-N}$ (Figura 15), indicando a doação σ do oxigênio para o centro de rutênio do complexo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

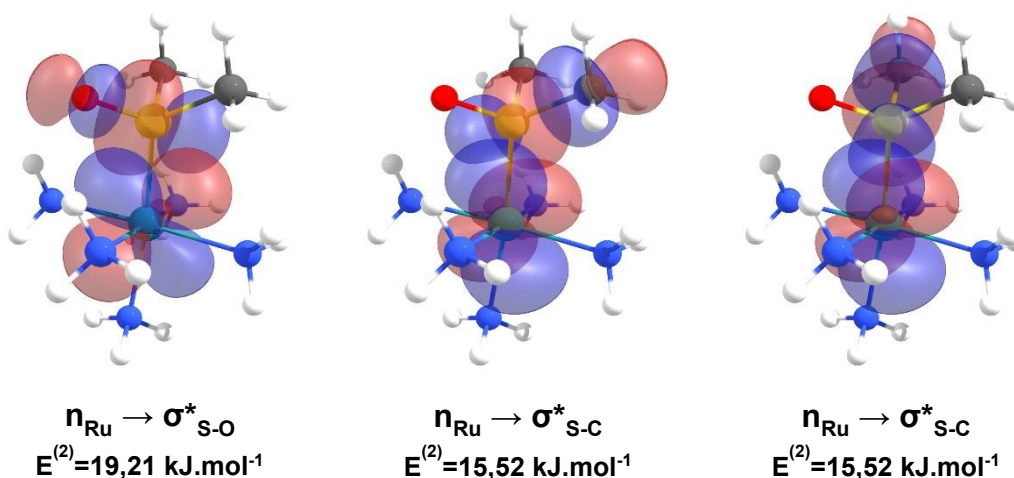
Figura 15. Interações do tipo doador-receptor entre os NBOs dos elétrons não ligantes do oxigênio e o orbital $\sigma^*_{\text{Ru-N}}$ com suas respectivas energias de estabilização resultantes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



Portanto, efeitos de doação σ podem ser obtidos da análise dos NBOs, tanto pela análise dos orbitais ligantes formados entre ligante e metal, quanto pela análise dos pares doadores-receptores entre as espécies. Outro efeito que também pode ser examinado através dos pares de orbitais doadores-receptores é o da retroligação π , comumente encontrado em complexos metálicos.

No isômero κS , a análise de teoria de perturbação de segunda ordem mostra que a doação eletrônica de orbitais contendo elétrons do rutênio para orbitais vazios do ligante dmsO geram estabilizações eletrônicas entre $15,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $19,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figura 16). Já no isômero κO não são encontradas estabilizações maiores que $8,20 \text{ kJ/mol}$ decorrentes da doação eletrônica do metal para o ligante, sugerindo que o efeito da retroligação π é mais pronunciado no isômero κS .

Figura 16. Pares doadores-receptores referentes a doação eletrônica do rutênio para o ligante dmsO, com suas respectivas energias de estabilização resultantes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



No entanto, para melhor definir o tamanho da contribuição da retroligação π para a estabilidade dos isômeros foi realizada a análise energética removendo os

RESULTADOS E DISCUSSÃO

pares de NBOs envolvidos na doação metal-ligante. Esta análise forneceu uma desestabilização de 123,75 kJ.mol⁻¹ ao se remover os pares no isômero κS e uma desestabilização de apenas 29,07 kJ.mol⁻¹ no isômero κO , mostrando que realmente há uma maior contribuição da retroligação π para a estabilidade do isômero κS em relação ao isômero κO .

Na busca pela melhor compreensão da interação entre o ligante dmso e o fragmento $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ foi realizada em seguida a Su-Li EDA para os isômeros estudados. Os resultados da decomposição energética estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da Su-Li EDA para ambos isômeros do complexo $[Ru(NH_3)_5(dmso)]^{2+}$. Energias em kJ.mol⁻¹.

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
κS	-285,35	-270,62	798,77	-370,35	-109,49	-237,06
κO	-227,32	-108,99	316,60	-161,71	-46,94	-228,36

Analisando os resultados da Su-Li EDA, nota-se primeiramente a maior energia de interação (mais negativa) do isômero κS . Também se nota que todos os demais termos energéticos são maiores, em módulo, para este isômero.

Como os termos da decomposição energética dependem majoritariamente dos fragmentos e da geometria da molécula, as diferenças observadas nos termos para o caso de isômeros de ligação, onde os fragmentos são idênticos, são fortemente dependentes da geometria da molécula. O termo eletrostático é mais negativo para o isômero κS devido a menor distância dos átomos do ligante ao centro de rutênio (Tabela 3), gerando uma maior atração eletrostática resultante da penetração das nuvens eletrônicas do ligante e do fragmento $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$.

Tabela 3. Distâncias entre os átomos do ligante e o centro de rutênio nas estruturas otimizadas do complexo $[Ru(NH_3)_5(dmso)]^{2+}$. Distâncias em Å.

	Ru-S	Ru-O	Ru-CH ₃ (1)	Ru-CH ₃ (2)
κS	2,22	3,06	3,46	3,46
κO	3,37	2,17	4,59	4,59

Os termos de repulsão e de troca também são influenciados pela menor distância do ligante no isômero κS , que acaba gerando uma maior sobreposição dos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

orbitais dos fragmentos, que acarreta em uma maior estabilização devido a troca dos elétrons de mesmo spin entre os fragmentos e em uma maior desestabilização devido a repulsão de elétrons de mesmo spin.

Já o termo de polarização depende tanto da sobreposição de orbitais quanto das interações entre orbitais vazios e orbitais preenchidos, portanto os efeitos de retroligação π influenciam a magnitude deste termo, deixando-o mais negativo para o isômero κS .

Por fim, o termo de dispersão maior para o isômero κS indica que efeitos decorrentes de correlação eletrônica são mais pronunciados neste isômero, também decorrentes da menor distância entre ligante e metal.

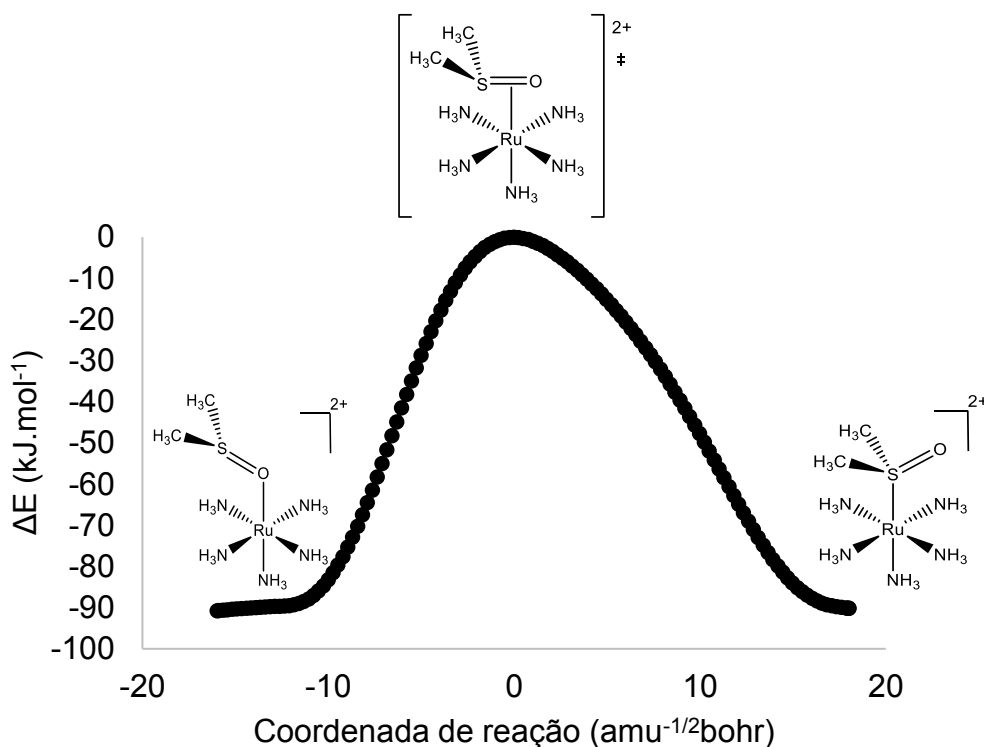
Tendo uma melhor compreensão dos fatores eletrônicos que influenciam a coordenação preferencial do dmsu via o átomo de enxofre ou de oxigênio, foi estudada a própria reação de isomerização.

Evidências experimentais^{2,24,25,27,99} mostram que complexos contendo rutênio II, são geralmente inertes a reações de substituição, portanto as reações de isomerização nestes complexos deve ocorrer de maneira intramolecular. Com base nisto, foi realizada a busca de um estado de transição para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsu})]^{2+}$.

Após ser realizada uma varredura no ângulo de ligação Ru-S-O, foi encontrado um possível estado de transição para a reação de isomerização. Encontrado este possível estado de transição, foi realizado o cálculo da coordenada intrínseca da reação (IRC) para a confirmação de que a estrutura encontrada é realmente um estado de transição (Figura 17).

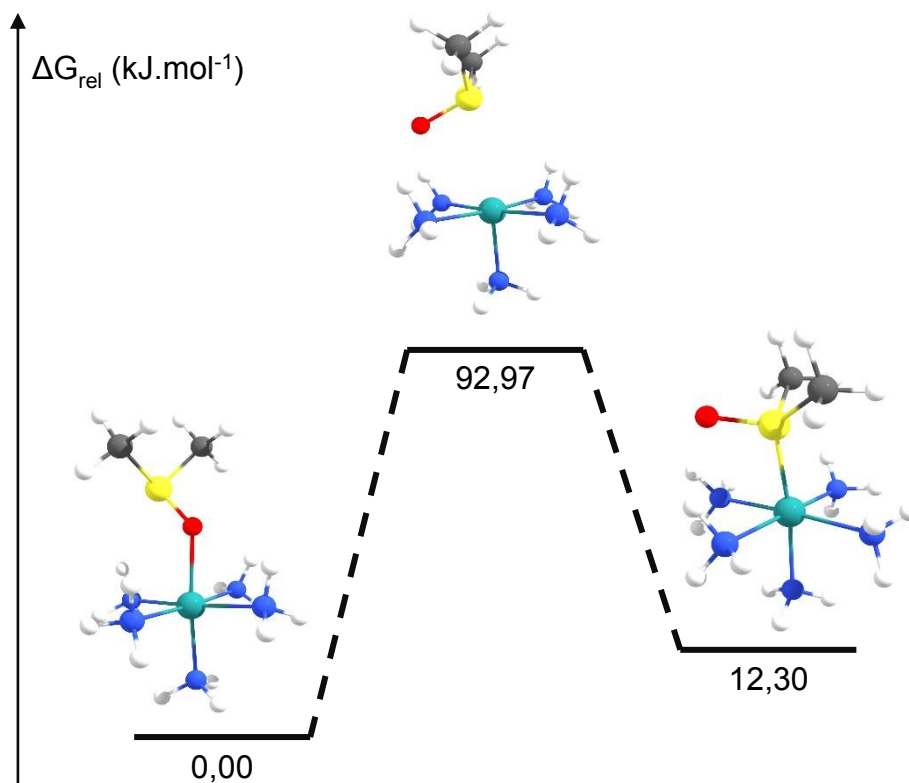
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 17. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+}$.



Confirmada a estrutura obtida como estado de transição, foi calculada a barreira energética da reação $\kappa\text{S} \rightarrow \kappa\text{O}$ como sendo de 80,67 kJ.mol⁻¹ (Figura 18). Comparando o valor obtido com o valor de 66,11 kJ.mol⁻¹ determinado experimentalmente²⁴, nota-se um considerável erro de 22,02%.

Figura 18. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$.



Este erro pode ser explicado pela não inclusão de efeitos de solvente nos cálculos realizados. No entanto, estes cálculos sugerem a existência de um complexo π como estado de transição para a reação de isomerização intramolecular dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$.

A decomposição energética de Su-Li também foi realizada para o estado de transição obtido, com o intuito de se determinar se a interação entre os fragmentos pode ser descrita como uma ligação química, ou apenas como um par ligado por forças fracas. Os valores obtidos pela decomposição encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-124,89	-51,76	150,96	-76,06	-30,33	-132,09

Apesar de um termo energético eletrostático relevante, o valor da energia de interação entre os fragmentos no estado de transição, junto com os valores dos termos

de polarização, indica a existência de um certo grau de covalência na ligação química entre ligante e metal no estado de transição.

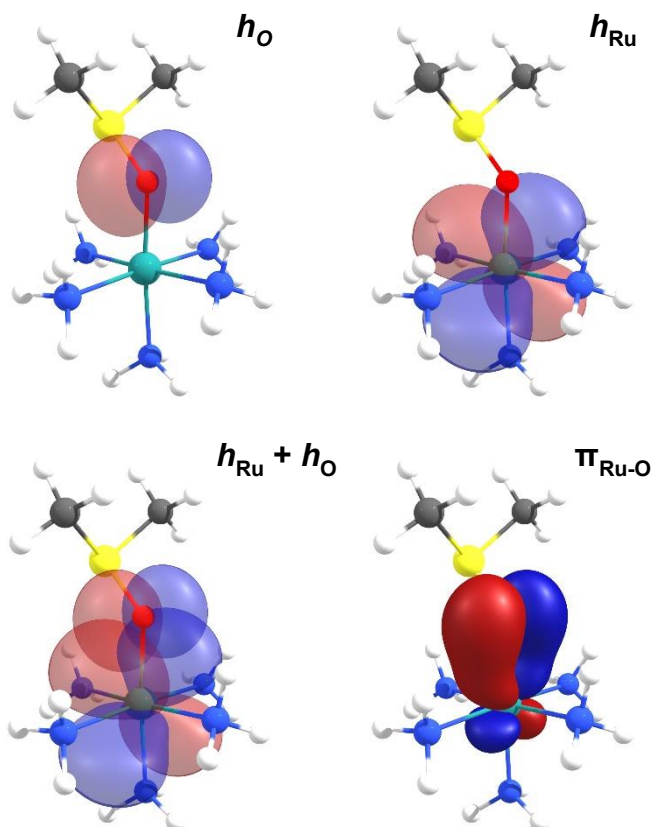
4.1.3 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{3+}$

A mesma metodologia empregada para o estudo dos isômeros com o rutênio no estado de oxidação 2+ também foi empregada para os estudos dos isômeros do complexo com o rutênio oxidado ao estado 3+.

Novamente foi determinada a estabilidade relativa entre os dois possíveis isômeros por meio do ΔG destes, que indicou o isômero κO como sendo 116,86 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável que o isômero κS .

Devido aos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{3+}$ possuírem camada eletrônica aberta (com elétrons desemparelhados), a análise de NBOs gera dois conjuntos de orbitais, referentes aos spins α e β dos elétrons dos compostos.

Figura 19. Orbitais híbridos (h_{Ru} e h_{O}) constituintes do NBO ligante ($\pi_{\text{Ru-O}}$) entre o átomo de rutênio e o enxofre do ligante dmsO.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

No isômero κS , temos a formação de NBOs ligantes entre o rutênio e o átomo de enxofre do dmsO em ambos os conjuntos de orbitais. Porém agora também há a formação de um NBO ligante, apenas no conjunto de orbitais β , entre o rutênio e o oxigênio, com uma grande contribuição do NHO do átomo de oxigênio e uma contribuição muito pequena do híbrido do átomo de rutênio (Figura 19). A principal diferença entre este orbital e o orbital ligante entre rutênio e enxofre é a simetria, que no caso Ru-O possui simetria π , sugerindo um efeito de doação π do oxigênio para o centro metálico.

A doação σ do átomo de oxigênio para o rutênio presente no isômero κO do complexo de Ru(II) também é encontrada no complexo com a forma oxidada do rutênio. Pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem, pares doadores-receptores $nO-\sigma^*_{Ru-N}$ geram energias de estabilização entre 40,21 kJ.mol⁻¹ e 247,99 kJ.mol⁻¹ neste isômero. Portanto, a análise de NBOs indica a presença tanto de efeitos de doação σ quanto de doação π no isômero κO , enquanto o isômero κS apresenta apenas efeitos de doação σ .

Efeitos de retroligação π foram novamente investigados por meio da análise de teoria de perturbação de segunda ordem e por meio da análise energética de remoções de pares de NBOs doadores-receptores. Porém, em ambos isômeros do complexo $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{3+}$ não são encontradas contribuições energéticas significativas oriundas de doações eletrônicas do metal para os átomos de enxofre e oxigênio. A remoção de todas as pequenas doações para o ligante gerou desestabilizações de apenas 30,88 kJ.mol⁻¹ no isômero κS e 39,23 kJ.mol⁻¹ para o κO , demonstrando a ausência de efeitos de retrodoação π significativos nestes isômeros.

Os resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados da Su-Li EDA para ambos isômeros do complexo $[Ru(NH_3)_5dmsO]^{3+}$. Energias em kJ.mol⁻¹.

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
κS	-222,92	-174,39	550,86	-426,89	-89,62	-363,00
κO	-380,87	-163,13	516,35	-380,49	-64,06	-472,15

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação a decomposição energética realizada para os isômeros do complexo com o rutênio na sua forma reduzida, se nota a inversão da energia de interação, agora maior, em módulo, para o isômero κO .

A Tabela 6 contém as distâncias entre os átomos do ligante e o átomo de rutênio nos isômeros estudados. Comparando as distâncias com as mesmas distâncias no complexo $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{2+}$, observa-se o encurtamento da distância Ru-O em ambos os isômeros e o aumento da distância Ru-S apenas no isômero κS . Estas mudanças nas distâncias geram um grande aumento, em módulo, nos termos energéticos do isômero κO .

Tabela 6. Distâncias entre os átomos do ligante e o centro de rutênio nas estruturas otimizadas do complexo $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{3+}$. Distâncias em Å.

	Ru-S	Ru-O	Ru-CH₃(1)	Ru-CH₃(2)
κS	2,35	2,82	3,64	3,64
κO	3,31	2,01	4,46	4,46

Os aumentos mais pronunciados no isômero κO são nos termos eletrostático, de repulsão e de polarização. Enquanto a variação os termos eletrostático e de repulsão são decorrentes da aproximação das nuvens eletrônicas dos fragmentos, o aumento do termo de polarização pode ser decorrente da presença da doação π neste isômero. A ausência de retroligação em ambos isômeros do composto $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{3+}$ é refletida na diferença do termo de polarização dos isômeros. Enquanto no complexo $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{2+}$ esta diferença é de 208,64 kJ.mol⁻¹, no complexo com o rutênio oxidado esta diferença cai para apenas 46,4 kJ.mol⁻¹.

Complexos de Ru(III) também são conhecidos como inertes frente a reações de substituição. Portanto o mecanismo da reação de isomerização do complexo $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{3+}$ também deve ser intramolecular.

Novamente, foi realizada uma varredura no ângulo entre Ru-S-O com o intuito de localizar candidatos a estado de transição na reação de isomerização. Após a localização de uma estrutura potencialmente pertencente a um estado de transição, foi realizado o cálculo da coordenada intrínseca de reação, para a confirmação desta estrutura como estado de transição da reação, porém este cálculo apresentou problemas de convergência que ainda não foram resolvidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da Su-Li EDA para este possível estado de transição são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{3+}$. Energias em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-217,65	-139,45	433,38	-316,90	-80,92	-321,58

Os altos valores dos termos energéticos obtidos na decomposição energética indicam a formação de um complexo π como estado de transição. As distâncias Ru-O e Ru-S neste estado de transição são 2,48Å e 2,54Å respectivamente, sendo valores intermediários aos isômeros κS e κO . Portanto, os valores elevados dos termos energéticos também são devido à proximidade das nuvens eletrônicas dos fragmentos.

4.1.4 Conclusões Parciais

A ligação química no isômero κS do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$ foi determinada como sendo constituída por uma doação σ do ligante para o centro metálico e pela retroligação π do rutênio para o ligante. A ligação química no isômero κO por sua vez é constituída apenas por uma doação σ do ligante para o metal, não havendo efeitos relativos à retroligação π neste isômero. Esta ausência de retroligação π é refletida no termo de polarização da Su-Li EDA 208,64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menor em magnitude para o isômero κO .

O mecanismo intramolecular proposto para a reação de isomerização no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$ foi demonstrado ser plausível pela determinação de um estado de transição capaz de fornecer um cálculo de IRC condizente com esta reação. O erro considerável da barreira energética calculada em relação à experimental é decorrente da não inclusão de efeitos de solvente no cálculo. Além disso, no meio reacional onde foi determinado o valor experimental podem estar ocorrendo outras reações junto à reação de isomerização, como reações de transferência eletrônica, que estariam contribuindo para a barreira energética obtida.

Quando oxidado o centro de rutênio para Ru(III), não há mais a presença de efeitos da retroligação π em nenhum dos isômeros estudados. Porém, no isômero κO surgem efeitos de doação π do ligante para o metal, levando a um aumento na energi

ade interação entre ligante e centro metálico neste isômero, demonstrada pela Su-Li EDA.

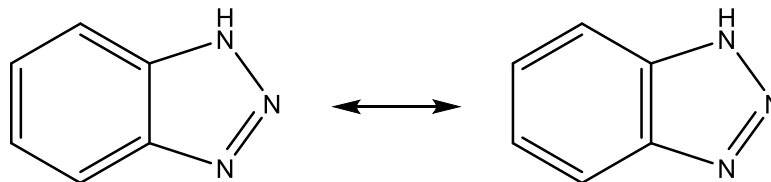
Os cálculos do mecanismo da reação de isomerização no complexo de Ru(III) apresentaram erros de convergência e, portanto, não foi possível a constatação da plausibilidade de o mecanismo ser intramolecular. Esforços estão sendo feitos para que estes cálculos sejam realizados com sucesso o mais brevemente possível.

4.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$

4.2.1 Benzotriazol (btH)

Similarmente à metodologia empregada para o estudo dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$, iniciamos o estudo dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$ elucidando aspectos da estrutura eletrônica do ligante benzotriazol por meio da análise de NBOs deste.

Esquema 4. Estruturas de ressonância da molécula de benzotriazol.



Como a análise de NBOs fornece uma estrutura eletrônica localizada para as moléculas analisadas, a estrutura obtida para o benzotriazol é equivalente a apenas uma das estruturas de ressonância desta molécula (Esquema 4). Porém, é possível a obtenção da outra estrutura de ressonância através da aplicação da Teoria Natural de Ressonância (NRT).

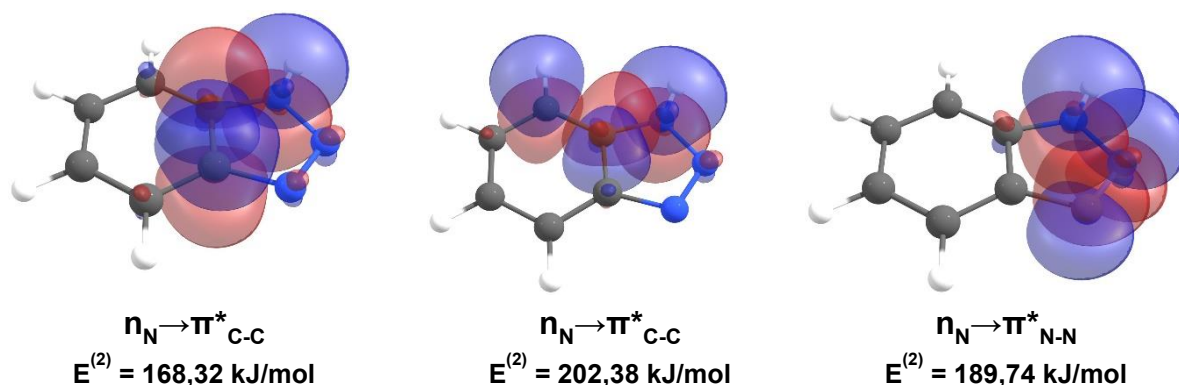
Com posse de ambas as estruturas de ressonância, é possível a quantificação energética dos efeitos da deslocalização eletrônica no anel aromático. Para isto, é realizada a análise energética da remoção dos orbitais não-Lewis do benzotriazol.

A remoção dos orbitais não-Lewis acarreta em desestabilizações de 2150,99 kJ.mol⁻¹ e 2181,32 kJ.mol⁻¹, demonstrando a magnitude da estabilização energética gerada pela deslocalização eletrônica em moléculas aromáticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podemos também analisar o efeito do o nitrogênio pirrólico na estabilização energética do benzotriazol. A análise da teoria de perturbação de segunda ordem dos NBOs de ambas as estruturas de ressonância mostra estabilizações energéticas entre $168,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $202,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ decorrentes de pares doadores-receptores dos tipos $n_N \rightarrow \pi^*_{C-C}$ e $n_N \rightarrow \pi^*_{N-N}$ (Figura 20). Enquanto a remoção destes pares resulta em desestabilizações de $288,56 \text{ kJ/mol}$ em uma das estruturas de ressonância e $326,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ na outra estrutura.

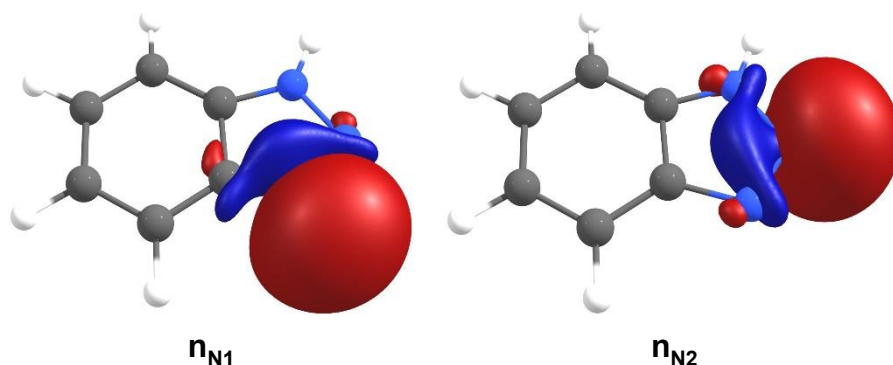
Figura 20. Pares doadores-receptores de NBOs referentes ao efeito do nitrogênio pirrólico na estabilização da molécula de btH, com as respectivas energias estabilizantes decorrentes da análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



Portanto, a análise de NBOs do benzotriazol desmonstrou a importância da aromaticidade, assim como o efeito da presença do nitrogênio pirrólico para a estabilização energética desta molécula.

Por fim, foram obtidas as energias dos orbitais contendo os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios piridínicos do benzotriazol (Figura 21). O NBO pertencente ao nitrogênio N1 possui energia $-11,54 \text{ eV}$, enquanto o NBO do nitrogênio N2 possui energia $-10,17 \text{ eV}$. Portanto, comparando-se a energia dos NBOs dos nitrogênio do benzotriazol e a energia dos NBOs do centro metálico, podemos determinar que o nitrogênio N1 está energeticamente mais disponível para atuar como base de Lewis em reações de complexação com o fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$.

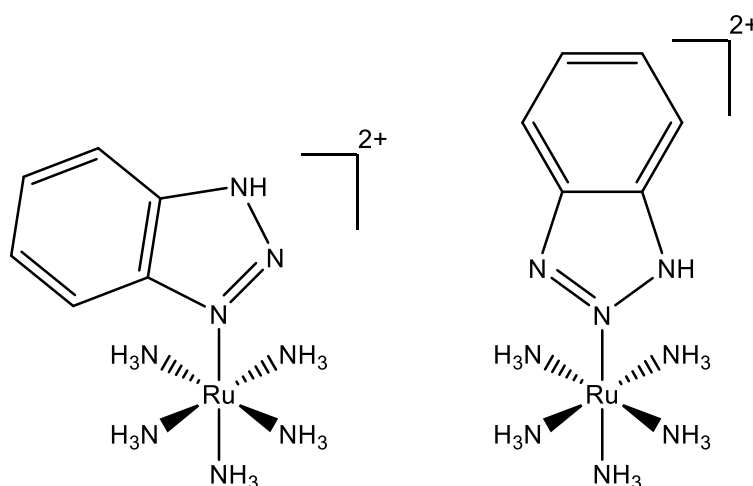
Figura 21. NBOs contendo os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios N1 e N2 da molécula de benzotriazol.



4.2.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$

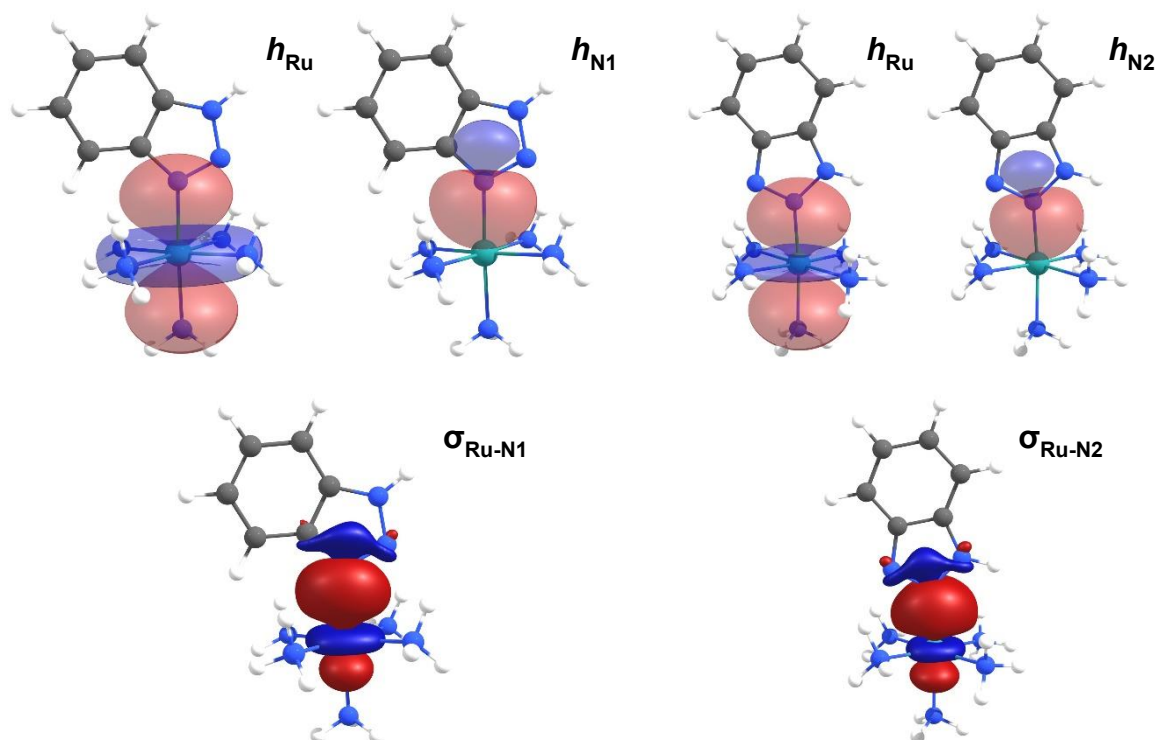
Após a determinação da estrutura eletrônica do ligante benzotriazol, foi realizada a análise de NBOs dos isômeros κN1 e κN2 do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ (Figura 22).

Figura 22. Estrutura dos isômeros κN1 (esquerda) e κN2 (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$.



A análise de NBOs realizada para ambos os isômeros indicou a existência de NBOs ligantes entre nitrogênio e rutênio tanto no isômero κN1 , como no isômero κN2 . Nos dois casos, os NBOs que constituem o orbital ligante são híbridos sp^2 dos átomos de nitrogênio e o orbital d_{z^2} do rutênio (Figura 23).

Figura 23. NHOs constituintes dos NBOs ligantes entre o átomo de rutênio e os átomos de nitrogênio em ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$.

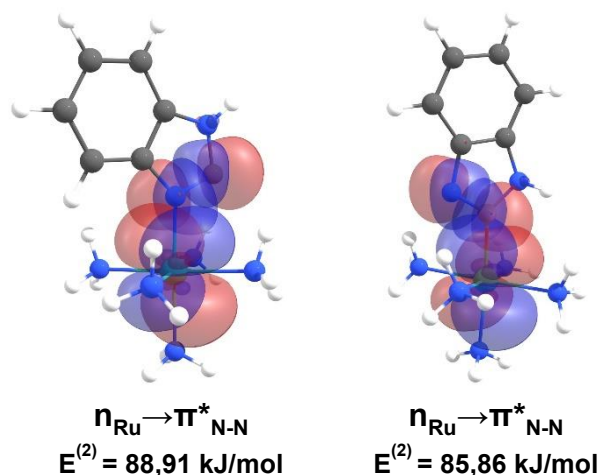


A simetria destes orbitais ligantes formados, junto com as grandes contribuições dos NHOs dos nitrogênios para a formação dos NBOs, indicam efeitos de doação σ do ligante para o centro de rutênio. Os efeitos da retroligação π podem ser quantificados pela análise energética de remoções dos orbitais envolvidos na doação do metal para o ligante, identificados por meio da análise de teoria de perturbação de segunda ordem dos NBOs de ambos os isômeros.

Os pares de orbitais doadores-receptores $n_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{N-N}}$, identificados como relevantes para a descrição da retroligação π nos isômeros, geram energias perturbativas de estabilização de $88,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $85,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$ nos isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$, respectivamente (Figura 24). A análise energética da remoção destes orbitais gera desestabilização de $70,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N1$ e de $80,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N2$, indicando que não há grandes diferenças de estabilizações decorrentes da retroligação π entre os isômeros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 24. Pares de NBOs doadores-receptores referentes à retroligação π nos isômeros $\kappa N1$ (esquerda) e $\kappa N2$ (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$, com as respectivas energias de estabilização obtidas pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



Terminada a análise dos NBOs dos isômeros, foi realizada a Su-Li EDA destes. Os resultados da análise de decomposição energética encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
$\kappa N1$	-335,31	-220,83	657,26	-305,60	-84,43	-288,86
$\kappa N2$	-310,50	-220,75	659,61	-314,22	-82,72	-268,57

Diferentemente dos isômeros dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+/3+}$, não há uma grande diferença na magnitude dos termos energéticos entre os isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$. A maior diferença ocorre no termo eletrostático, $24,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mais estabilizante (mais negativo) para o isômero $\kappa N1$. Novamente podemos atribuir esta diferença às distancias entre os átomos do ligante e do fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, que acarretam em uma maior penetração da nuvem eletrônica de um fragmento na do outro, gerando uma atração eletrostática entre os núcleos de um fragmento e os elétrons do outro.

A diferença dos termos de polarização entre os isômeros é muito próxima a diferença encontrada pela análise energética da remoção dos NBOs participantes da retrodoação π , $8,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $9,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Demonstrando a influência de relações doador-receptor neste termo da Su-Li EDA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

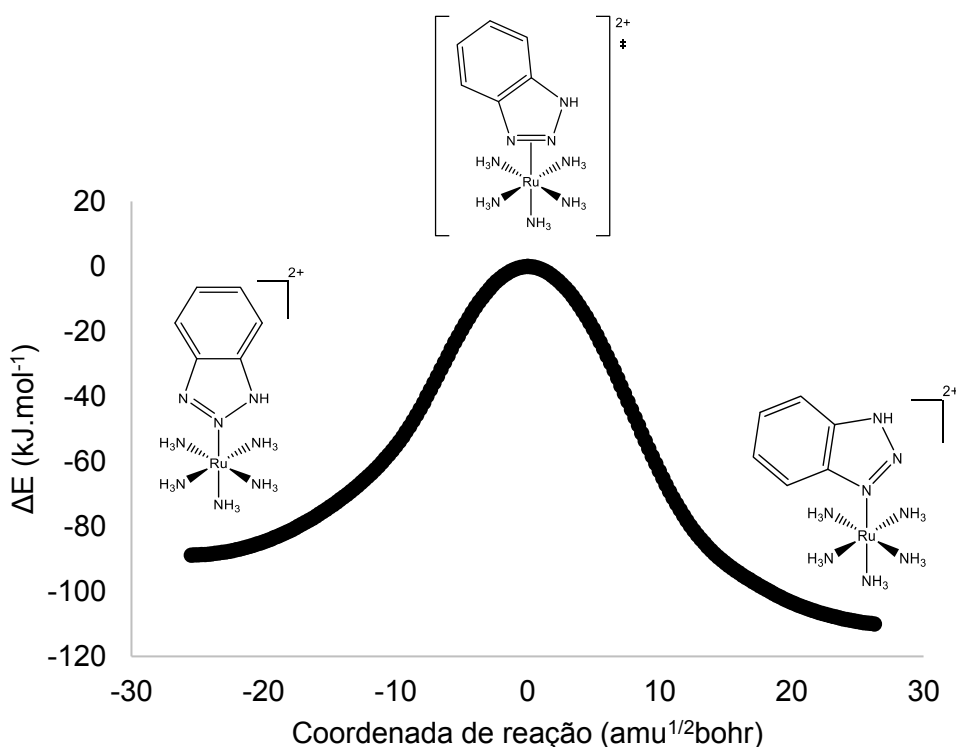
A maior energia de interação, em módulo, para o isômero $\kappa N1$ indica que efeitos eletrônicos favorecem a interação do nitrogênio N1 com o centro de rutênio. No entanto outros fatores, como efeitos vibracionais, influenciam a interação entre ligante e metal, sendo necessário o cálculo de fatores termodinâmicos para melhor descrever esta interação.

A estabilidade relativa entre os isômeros foi determinada pelo cálculo do ΔG de ambos os isômeros. Este cálculo revelou que o isômero $\kappa N1$ é $21,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mais estável que o isômero $\kappa N2$.

Além da estabilidade relativa entre os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$, também há o interesse em se investigar a proposta de um mecanismo intramolecular para a reação de isomerização deste complexo. Para isto, foi realizada a varredura do ângulo de ligação Ru-N1-N2 com o objetivo de identificar um possível estado de transição para esta reação.

Após a localização de uma estrutura candidata a estado de transição, foi realizado o cálculo da coordenada intrínseca da reação (Figura 25), que mostrou a plausibilidade desta estrutura corresponder a um estado de transição da reação de isomerização.

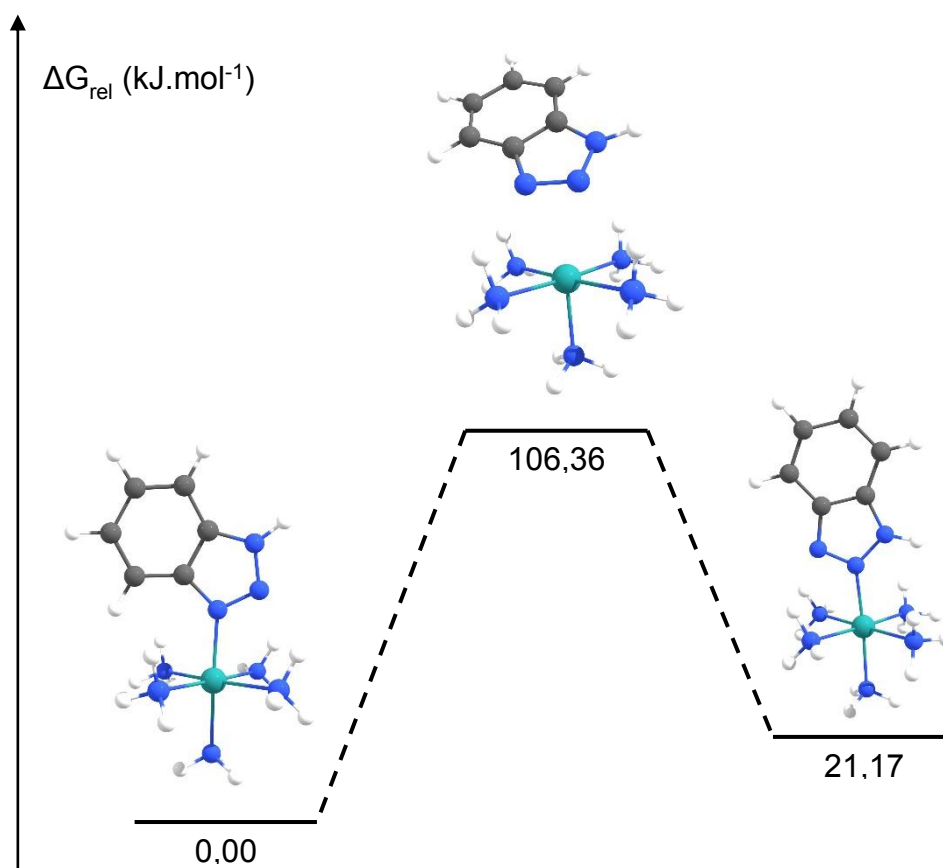
Figura 25. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Confirmada a estrutura encontrada como um estado de transição da reação de isomerização, foi calculada a barreira energética da reação $\kappa N2 \rightarrow \kappa N1$ como sendo de $85,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figura 26). Esta barreira energética pode ser facilmente alcançada devido apenas a energia térmica do sistema, indicando que a reação de isomerização deve ocorrer com certa facilidade em sistemas reais.

Figura 26. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$.



Para este estado de transição, também foi realizada a Su-Li EDA, cujos resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-157,99	-91,21	263,97	-134,73	-49,66	-169,62

Como esperado, há uma diminuição da magnitude da energia de interação no estado de transição em relação aos isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$ (Tabela 8). Porém, a esta

energia ainda pode corresponder a existência de uma ligação química entre o ligante e o fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

Os termos eletrostáticos e de polarização são próximos em magnitude, indicando que há um equilíbrio entre efeitos covalentes e efeitos eletrostáticos na interação entre os fragmentos, similarmente aos termos de ambos os isômeros do complexo.

4.2.3 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$

Por se tratar de um sistema estudado eletroquimicamente, foram realizados os mesmos cálculos para os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$, com o intuito de examinar as diferenças na interação entre ligante e metal após a oxidação deste.

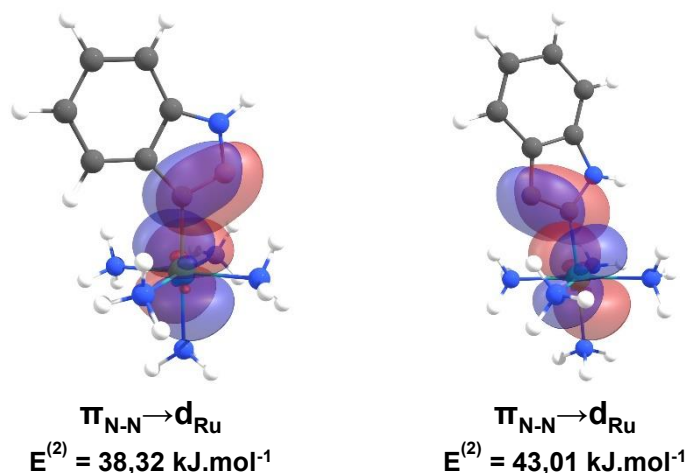
A análise dos NBOs de ambos os isômeros mostra novamente a presença de um orbital ligante de simetria σ entre rutênio e os nitrogênios de ambos os isômeros, tanto no conjunto de orbitais α , quanto nos orbitais β . Estes orbitais foram atribuídos ao efeito de doação σ do ligante para o metal, analogamente à atribuição realizada para os complexos de $\text{Ru}(\text{II})$.

São também encontrados na análise dos NBOs β pares doadores-receptores entre orbitais π preenchidos dos átomos de nitrogênio do benzotriazol e orbitais vazios do centro de rutênio, indicativos de feitos de doação π (Figura 27). A análise de teoria de perturbação de segunda ordem mostra estabilizações energéticas de $38,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N1$ e de $43,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N2$, decorrentes destes efeitos de doação π .

A análise de teoria de perturbação de segunda ordem mostra apenas pequenos efeitos energéticos (menores que 7 kJ.mol^{-1}), característicos da retroligação π em ambos os isômeros. A análise energética da remoção de todos os pares doadores-receptores envolvidos na doação eletrônica do metal para o ligante resultou em desestabilizações de $34,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e de $43,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para os ligantes $\kappa N1$ e $\kappa N2$, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 27. Pares de NBOs doadores-receptores referentes à doação π do ligante para o metal nos isômeros $\kappa N1$ (esquerda) e $\kappa N2$ (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$, com as respectivas energias de estabilização obtidas pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem.



Comparando os resultados obtidos com os resultados da análise de NBOs dos isômeros do complexo com Ru(II) (Figura 24), nota-se a diminuição da estabilização energética decorrente de efeitos de retroligação π , sendo estes menos relevantes para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$.

Para uma melhor elucidação dos efeitos da oxidação do rutênio, foi realizada a Su-Li EDA para os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$. Os resultados obtidos pela decomposição energética encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
$\kappa N1$	-408,36	-196,23	631,57	-474,51	-76,82	-524,38
$\kappa N2$	-357,02	-194,60	630,49	-510,49	-75,81	-507,43

Nota-se que a magnitude da energia de interação nestes isômeros é muito superior à mesma energia dos isômeros dos complexos de Ru(II) (Tabela 8), resultante do aumento dos termos eletrostático e de polarização.

Apesar de um pequeno encurtamento da distância entre os fragmentos, o aumento do termo eletrostático é em grande parte decorrente do aumento da carga do fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ em relação ao mesmo fragmento com Ru(II). A maior

RESULTADOS E DISCUSSÃO

magnitude deste termo para o isômero $\kappa N1$ é devido a maior proximidade do anel aromático do benzotriazol em relação ao centro metálico.

A oxidação do rutênio altera o termo de polarização. Apesar da diminuição de efeitos de retroligação π nos isômeros do complexo de Ru(III), o surgimento de efeitos de doação π do ligante para o metal contribuem para o aumento deste termo energético.

Apesar das alterações energéticas, em ambos os estados de oxidação do rutênio, a formação do isômero $\kappa N1$ é favorecida ao se considerar apenas efeitos eletrônicos.

Para uma melhor determinação da estabilidade relativa entre os isômeros, foram realizados cálculos dos parâmetros termodinâmicos destes, com o objetivo de determinar o ΔG entre os isômeros.

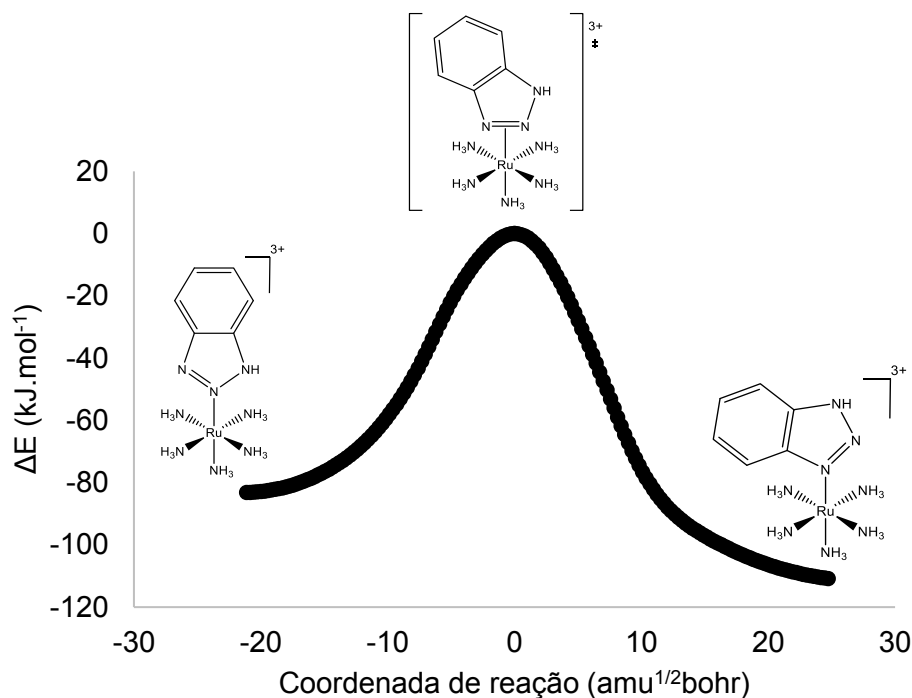
O ΔG encontrado foi de 60,71 kJ.mol⁻¹ favorecendo a formação do isômero $\kappa N1$. Este valor é 39,54 kJ.mol⁻¹ maior que a diferença de estabilidade entre os isômeros do complexo de Ru(II). Indicando que a oxidação do centro metálico favorece ainda mais a formação preferencial do isômero $\kappa N1$.

Além da determinação das estabilidades relativas entre os isômeros, ainda há o interesse de se determinar a barreira energética da reação de isomerização do complexo [Ru(NH₃)₅(btH)]³⁺. Portanto, foi realizada a busca por um possível estado de transição para esta reação, analogamente a busca realizada no complexo com a forma reduzida do rutênio.

Após a determinação geométrica de um possível estado de transição, foi realizado cálculo da coordenada intrínseca da reação de isomerização, com o objetivo de confirmar a estrutura encontrada como um estado de transição da reação proposta (Figura 28).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 28. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$.



A IRC realizada confirmou a estrutura encontrada como um estado de transição da reação de isomerização, possibilitando a determinação da barreira energética da reação $\kappa\text{N}2 \rightarrow \kappa\text{N}1$ como sendo de $47,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figura 29). Esta barreira é cerca de metade da barreira para a mesma reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$, indicando que a oxidação do rutênio pode afetar drasticamente a reação nestes complexos.

Para o estado de transição também foi realizada a decomposição energética de Su e Li, cujos resultados se encontram na Tabela 11.

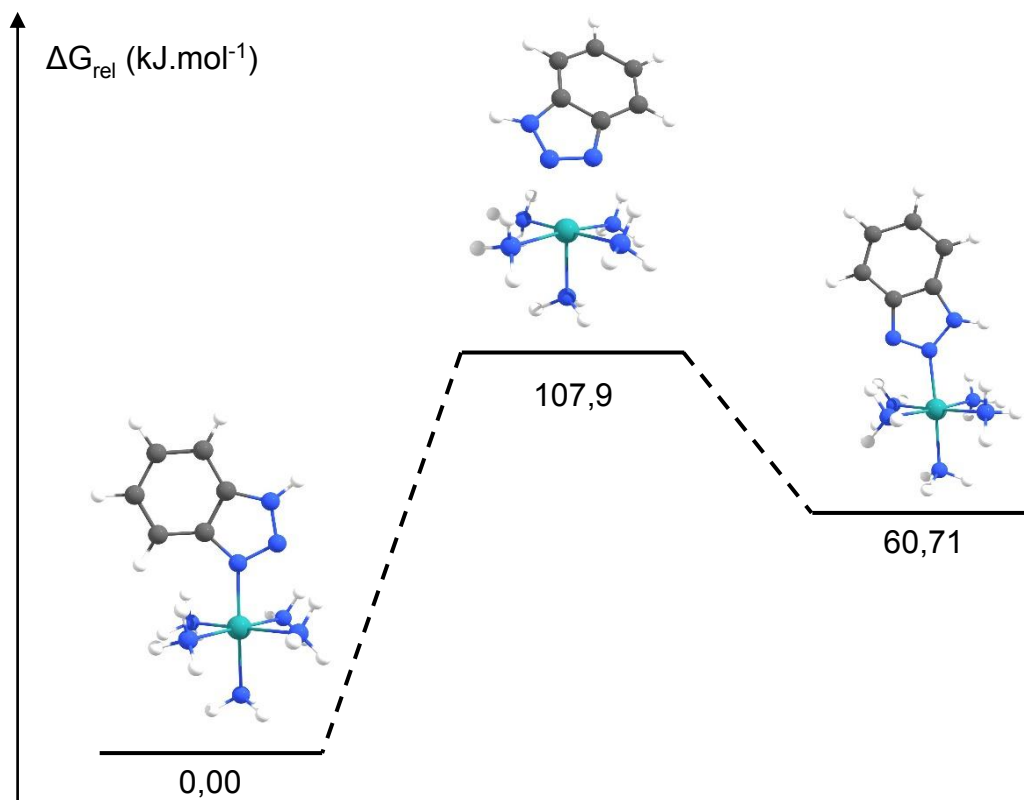
Tabela 11. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-265,60	-146,90	459,78	-364,09	-72,09	-388,90

A grande energia de interação entre os fragmentos no estado de transição indica a possibilidade de existir uma ligação química entre rutênio de benzotriazol. O alto termo de polarização indica que, diferentemente do estado de transição da reação com o complexo de Ru(II), a interação entre os fragmentos possui um maior grau de

covalência do que eletrostático, mais uma vez indicando a formação de uma ligação química entre fragmentos.

Figura 29. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$.



4.2.4 Conclusões Parciais

As análises realizadas forneceram uma descrição da ligação química entre o ligante benzotriazol e os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$.

No complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ a ligação química em ambos os isômeros pode ser descrita por meio de uma doação eletrônica σ dos nitrogênios para o rutênio e pela doação π do rutênio para o benzotriazol, conhecida como retroligação π . Além destes efeitos covalentes, fatores eletrostáticos também são relevantes para esta interação metal-ligante, como demonstrado pela magnitude do termo eletrostático da Su-Li EDA realizada para ambos os isômeros.

O mecanismo intramolecular para a reação de isomerização nos complexos de Ru(II) mostrou-se plausível, com a determinação de um estado de transição envolvendo um complexo π entre rutênio e benzotriazol. Também foi determinada a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

barreira energética da reação, indicando que esta reação pode ocorrer com relativa facilidade em condições ambientes de temperatura.

Para os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$, a ligação química é descrita novamente por uma doação σ do ligante para o metal em ambos os isômeros. No entanto, efeitos de retroligação π não são mais relevantes para a ligação, sendo substituídos por efeitos da doação π do ligante benzotriazol para o rutênio.

Para a reação de isomerização do complexo de Ru(III), o mecanismo intramolecular também se mostrou plausível, com barreiras energéticas ainda menores que a reação no complexo de Ru(II).

A Su-Li EDA realizada para os estados de transição de ambas as reações de isomerização indica que a interação entre o benzotriazol e o fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$, possui termos eletrostáticos e covalentes relevantes, indicando que possivelmente há a formação de uma ligação química formal entre ligante e metal e não apenas um pareamento eletrostático entre as espécies.

4.3 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$

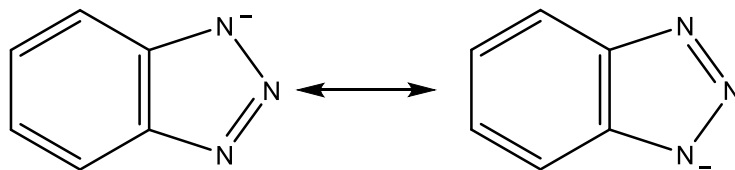
4.3.1 Benzotriazolato (bt)

A reação de isomerização de complexos de rutênio com o ligante benzotriazol é realizada experimentalmente em condições de pH nas quais o benzotriazol encontra-se na espécie desprotonada (bt).²⁷ Portanto foram estudados os isômeros de ligação, assim como a reação de isomerização, dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$.

Assim como foi realizado nos estudos já descritos, inicialmente foi determinada a estrutura eletrônica do ligante bt para uma melhor compreensão das possíveis interações deste com o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$.

Devido ao caráter localizado dos NBOs, novamente foi necessária a aplicação da teoria natural de ressonância para a descrição das estruturas de ressonância do ligante bt. Neste ligante, além das estruturas de ressonância do anel aromático existem as estruturas de ressonância referentes à deslocalização da carga negativa nos nitrogênios (Esquema 5).

Esquema 5. Estruturas de ressonância decorrentes da deslocalização da carga negativa dos átomos de nitrogênio do ligante bt.

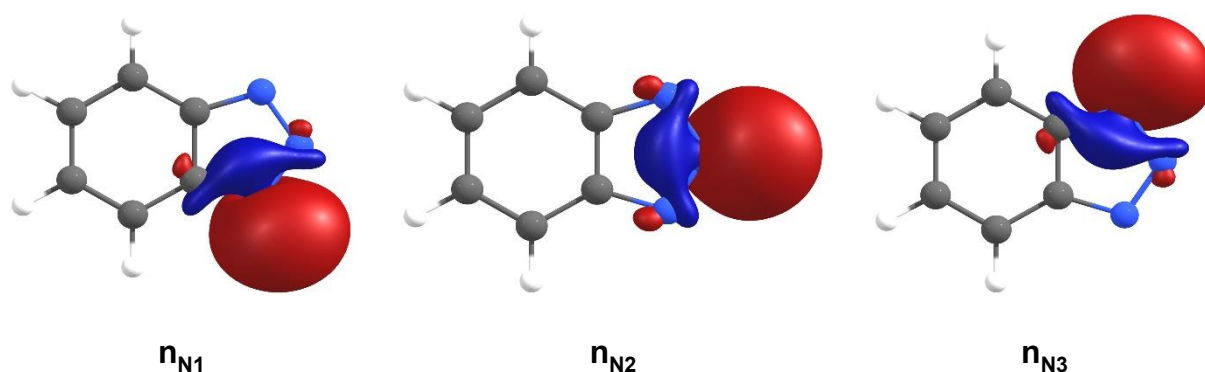


Os efeitos estabilizantes da deslocalização da carga negativa entre os três nitrogênios do ligante foram determinados por meio da análise energética da remoção dos pares de NBOs doadores-receptores envolvidos nesta deslocalização. Esta remoção resultou em uma desestabilização energética de 278,19 kJ.mol⁻¹ em uma das estruturas de ressonância e de 82,26 kJ.mol⁻¹ na outra estrutura.

Portanto, além dos efeitos estabilizantes gerados pela aromaticidade do anel do benzotriazol, quando este está desprotonado há uma nova estabilização gerada pela deslocalização da carga negativa entre os nitrogênios.

Os orbitais contendo os pares de elétrons não-ligantes dos nitrogênios do ligante bt são mostrados na Figura 30. O NBO do nitrogênio N2 possui energia -5,66 eV, enquanto os nitrogênios equivalentes N1 e N3 possuem energia -5,06 eV. Indicando que o N2 está energeticamente mais disponível a atuar como base de Lewis em uma reação de complexação com os fragmentos [Ru(NH₃)₅]^{2+/3+}.

Figura 30. NBOs contendo os pares de elétrons não ligantes dos nitrogênios N1 e N2 da molécula de benzotriazolato.



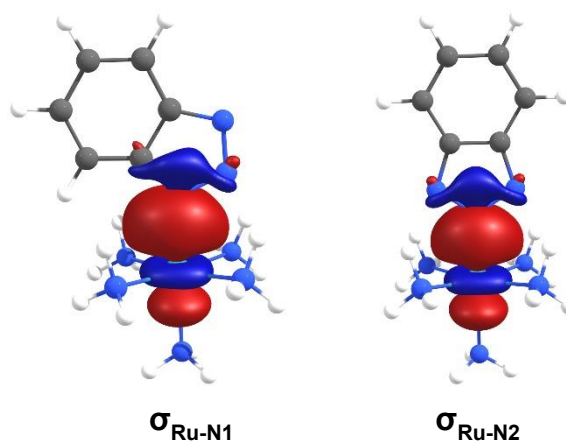
4.3.2 [Ru(NH₃)₅(bt)]⁺

Assim como nos complexos com o ligante benzotriazol na forma protonada, a análise dos NBOs para o complexo [Ru(NH₃)₅(bt)]⁺ resultou na formação de uma

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ligação de simetria σ entre os átomos de rutênio e os nitrogênios do ligante bt, em ambos os isômeros deste complexo (Figura 31).

Figura 31. NBOs ligantes, entre o átomo de rutênio e os nitrogênios do ligante bt, do isômero $\kappa N1$ (esquerda) e $\kappa N2$ (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.



Efeitos indicativos da presença da retroligação π foram encontrados, por meio da análise de teoria de perturbação de segunda ordem, em ambos os isômeros. A quantificação energética destes efeitos foi feita por meio da análise da desestabilização energética gerada pela remoção dos pares de NBOs doadores-receptores identificados como relevantes para efeitos de doação π do metal para o ligante. Esta análise resultou em desestabilizações de $46,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N1$ e de $69,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no isômero $\kappa N2$, indicando uma possível menor intensidade de efeitos relacionados à retroligação π no isômero $\kappa N1$.

Para melhor identificar a relevância destes efeitos nos diferentes isômeros, foi realizada a Su-Li EDA para ambos os isômeros. Os resultados da análise de decomposição energética encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
$\kappa N1$	-999,60	-301,04	876,84	-405,72	-97,99	-927,51
$\kappa N2$	-1076,88	-337,23	996,42	-463,46	-105,31	-986,50

Primeiramente nota-se o grande aumento da magnitude da energia de interação de ambos os isômeros em relação aos demais já apresentados neste trabalho. Este grande aumento é decorrente do aumento na atração eletrostática

RESULTADOS E DISCUSSÃO

causada por ambos os fragmentos possuírem carga, refletido na magnitude dos termos eletrostáticos dos isômeros.

Também é possível notar que no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$ a energia de interação é maior, em módulo, para o isômero $\kappa\text{N}2$. Além da possível maior intensidade da retroligação π para este isômero indicada pela análise de NBOs e pelo termo de polarização, a deslocalização da carga negativa pelos três nitrogênios do ligante bt gera um acúmulo de carga ligeiramente maior no nitrogênio N2. Desta maneira, é gerada uma atração eletrostática maior entre rutênio e ligante para o isômero $\kappa\text{N}2$ em relação ao isômero $\kappa\text{N}1$. Esta atração é refletida no termo eletrostático e também na distância da ligação Ru-N, de 2,023 Å no isômero $\kappa\text{N}1$ e de 1,970 Å no isômero $\kappa\text{N}2$.

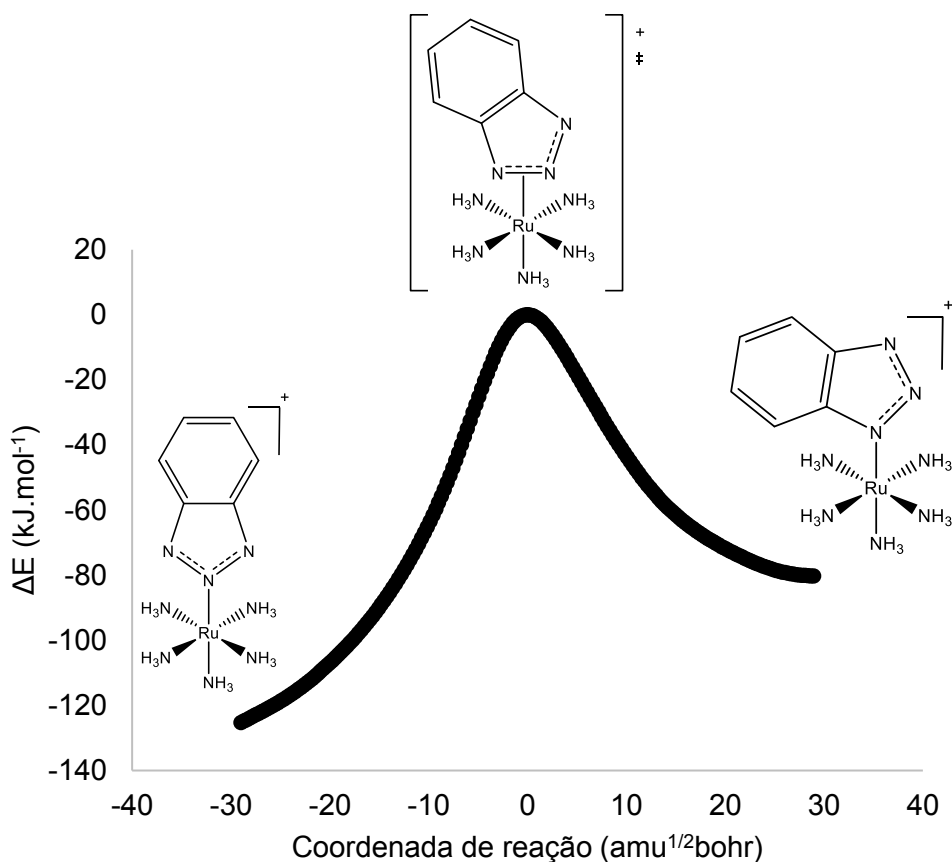
Para a determinação das estabilidades relativas entre ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$, foram realizados cálculos das propriedades termodinâmicas destes. Estes cálculos resultaram em um ΔG de 48,74 kJ.mol⁻¹ favorecendo o isômero $\kappa\text{N}2$, condizentes com os resultados experimentais obtidos por Toma et al.²⁷, que detectaram apenas esta espécie em solução, em experimentos de RMN.

O possível mecanismo intramolecular para a reação de isomerização neste complexo também foi investigada. Após uma varredura do ângulo entre Ru-N1-N2, foi encontrado um candidato a estado de transição desta reação. Esta estrutura candidata foi utilizada para o cálculo da IRC desta reação.

Os resultados da IRC (Figura 32) demonstram que a estrutura encontrada realmente se trata do estado de transição de um mecanismo intramolecular para a reação de isomerização proposta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 32. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.



A confirmação do estado de transição, permitiu o cálculo da barreira energética para a reação $\kappa N1 \rightarrow \kappa N2$. O valor de $82,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$ encontrado para a barreira (Figura 33) novamente indica que esta reação deve ocorrer com certa facilidade em condições ambiente.

Para comparação com a estrutura eletrônica dos isômeros do complexo estudado, foi realizada a Su-Li EDA para o estado de transição obtido. A Tabela 13 contém os resultados da decomposição energética.

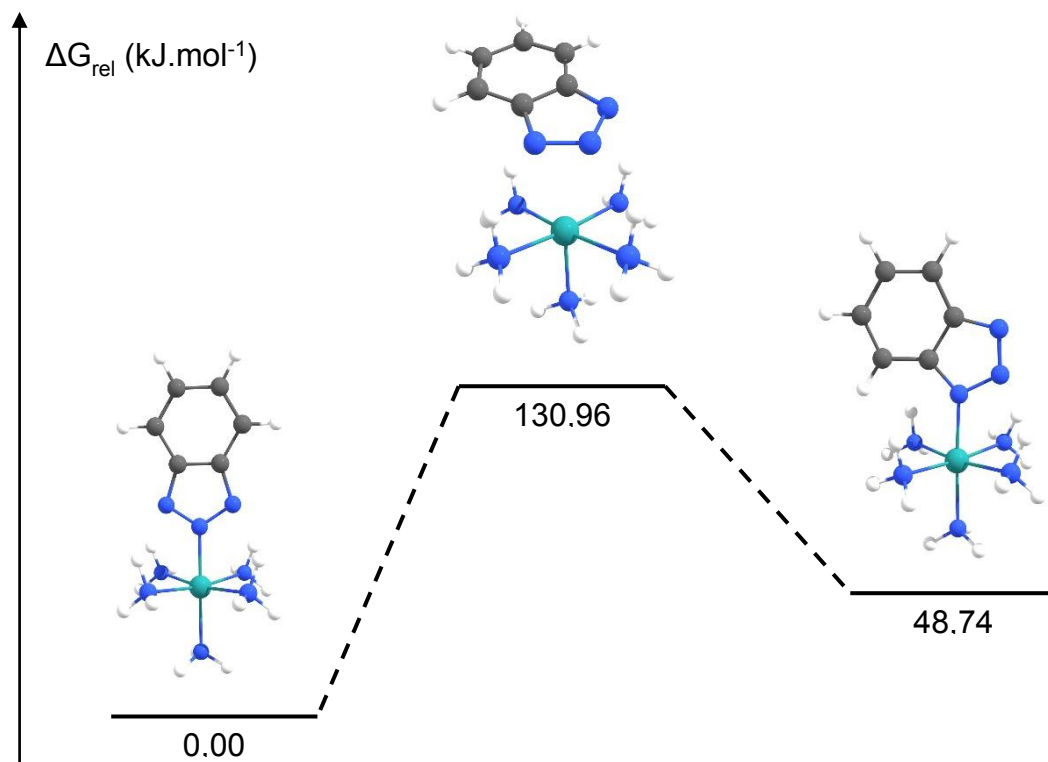
Tabela 13. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$. Energias em kJ.mol^{-1} .

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-888,76	-214,01	616,72	-268,61	-89,20	-843,87

Os resultados da Su-Li EDA para o estado de transição possuem tendências similares aos resultados obtidos para os isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$ (Tabela 12). A grande

magnitude energia de interação é resultante do termo eletrostático, assim como nos isômeros.

Figura 33. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.



O termo de polarização muito menor, em módulo, que o termo eletrostático, indica uma interação entre ligante e metal com um caráter eletrostático pronunciado. Porém, a magnitude deste termo indica a presença de contribuições covalentes à interação metal-ligante, não podendo ser afirmado que esta interação ocorre apenas por um pareamento iônico.

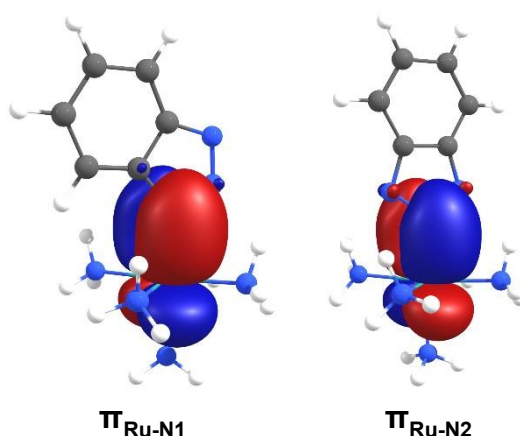
4.3.3 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$

A análise dos NBOs α e β de ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$ mostra a existência de orbitais ligantes α e β de simetria σ entre os nitrogênios do ligante e o centro de rutênio, característicos da doação σ do ligante para o metal. Também são encontrados orbitais ligantes β com simetria π entre ligante e metal (Figura 34), sugerindo efeitos de doação π também do ligante para o rutênio, analogamente ao observado para os demais complexos de Ru(III) estudados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Novamente, não foram encontradas contribuições energéticas relevantes de pares doadores-receptores de NBOs referentes a efeitos de retroligação π pela análise de teoria de perturbação de segunda ordem. No entanto, foi realizada a análise de desestabilização energética da remoção de todos os pares envolvidos nas pequenas contribuições identificadas.

Figura 34. NBOs ligantes com simetria π , entre o átomo de rutênio e os nitrogênios do ligante bt, do isômero $\kappa N1$ (esquerda) e $\kappa N2$ (direita) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$.



A remoção dos pares de orbitais contribuindo para efeitos de retroligação π resultou em desestabilizações de 26,21 kJ.mol⁻¹ e 42,61 kJ.mol⁻¹ para os isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$, respectivamente. Demonstrando o quão pouco relevantes esses efeitos são para a estabilização da molécula.

Os resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros estudados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados da Su-Li EDA para ambos os isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{bt}]^{2+}$. Energias em kJ.mol⁻¹.

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
$\kappa N1$	-1419,17	-310,99	985,21	-713,62	-99,29	-1557,87
$\kappa N2$	-1455,03	-329,11	1024,08	-710,69	-102,55	-1573,31

Assim como observado para o complexo de Ru(II), o isômero $\kappa N2$ possui uma energia de interação maior (mais negativa), que o isômero $\kappa N1$. O principal termo gerador desta maior energia de interação é o termo eletrostático, capaz de se sobrepor ao grande termo de repulsão gerado pela proximidade dos fragmentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aumento da magnitude do termo eletrostático em relação aos isômeros do complexo com a forma reduzida do rutênio é decorrente da maior carga do fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, que gera atrações de origem Coulombicas mais intensas.

A pouca diferença entre o termo de polarização dos isômeros reflete a pouca diferença na estrutura eletrônica dos isômeros $\kappa N1$ e $\kappa N2$, demonstradas pela análise de NBOs destes. Ambos possuem fortes efeitos de doação σ e π , assim como poucos efeitos de retroligação π , sendo suas estruturas eletrônicas quase idênticas.

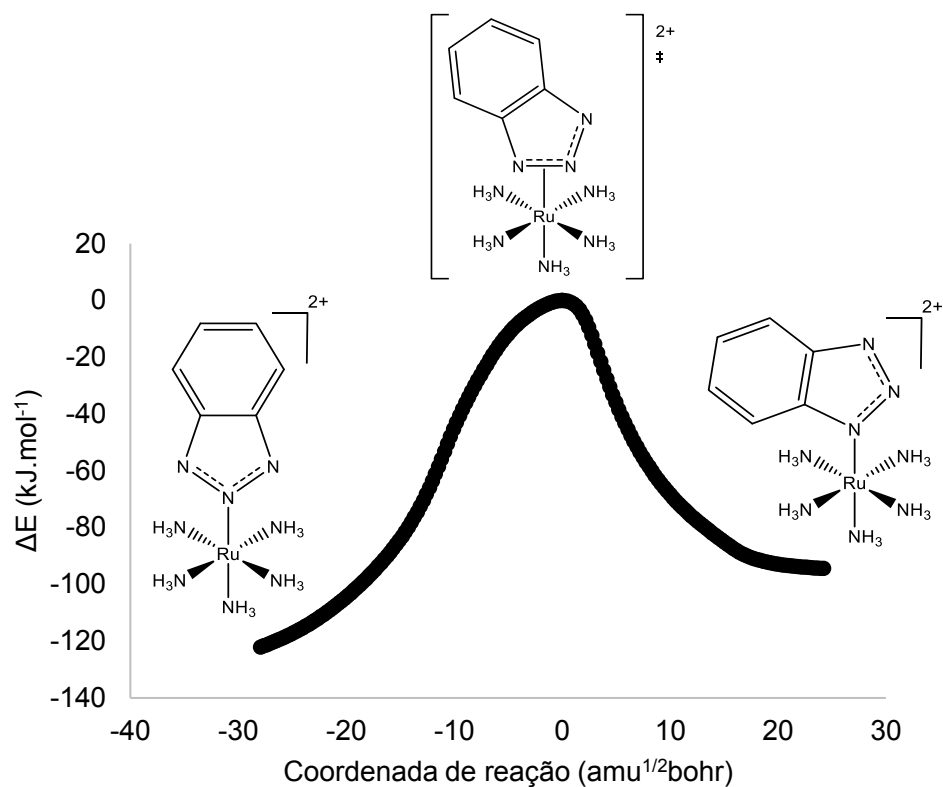
Levando em consideração efeitos externos aos efeitos eletrônicos, a estabilidade relativa dos isômeros foi determinada pelo ΔG relativo entre estes. O cálculo das propriedades termodinâmicas das duas espécies resultou em um ΔG de $39,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ favorecendo o isômero $\kappa N2$. Esta maior estabilidade relativa do isômero $\kappa N2$ demonstra como a simples desprotonação do ligante benzotriazol, pode mudar drasticamente a sua reatividade.

O provável mecanismo da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$ foi estudado por meio da determinação de um possível estado de transição. A estrutura desse provável estado de transição foi utilizada para o cálculo da IRC desta reação.

Este cálculo confirmou a estrutura utilizada como um estado de transição da reação de isomerização, como mostrado na Figura 35.

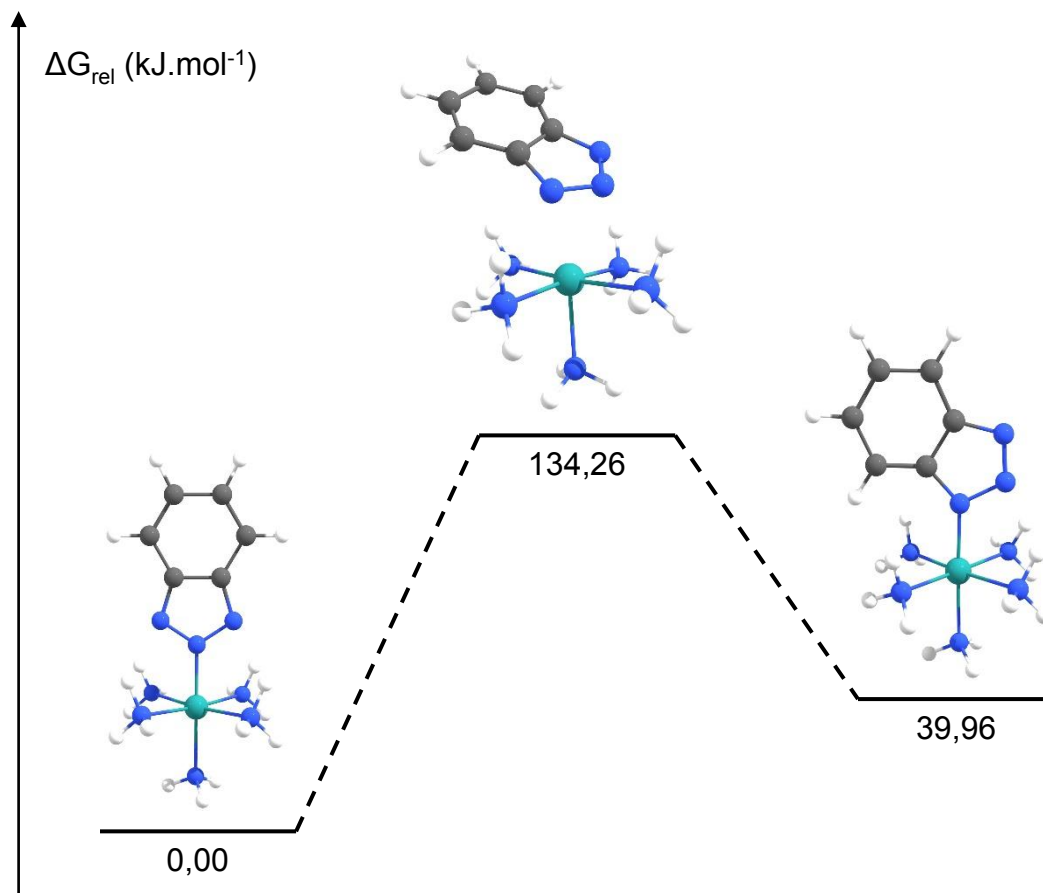
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 35. Perfil da IRC da reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.



Após a realização do cálculo da IRC, foi possível a determinação da barreira energética da reação $\kappa N1 \rightarrow \kappa N2$ como sendo de $94,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figura 36), valor muito superior ao experimentalmente determinado por Toma et al.²⁷ de $18,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figura 36. Diagrama de energia livre de ativação para a reação de isomerização do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.



Dentre os diversos motivos possíveis para esta discrepância entre o valor experimental e o calculado, podemos elencar alguns mais prováveis.

Primeiramente, nos cálculos realizados não foram incluídos efeitos do solvente. Também há a possibilidade de que o funcional e os conjuntos de funções de base utilizados não descrevam adequadamente o sistema.

Deve-se ressaltar ainda, que a determinação experimental da barreira foi realizada por meios eletroquímicos de análise. Portanto existe a possibilidade da ocorrência de reações simultâneas, como reações de transferência de elétrons, à reação de isomerização, causando um erro na medida da barreira energética.

Mesmo com esta grande diferença entre os valores da barreira energética, foi realizada a Su-Li EDA do estado de transição encontrado. Os resultados da decomposição energética encontram-se na Tabela 15.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 15. Resultados da Su-Li EDA para o estado de transição da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$. Energias em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{int}
Estado de transição	-1322,14	-280,99	867,51	-594,59	-108,99	-1439,21

Seguindo a tendência dos isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$, o termo eletrostático é dominante para o estado de transição encontrado. Isto novamente se deve às cargas dos fragmentos, que geram uma grande atração eletrostática.

O menor valor, em módulo, para o termo de polarização em relação ao valor deste termo nos isômeros κN1 e κN2 é devido a maior distância entre o ligante e o centro metálico no estado de transição, causando uma menor sobreposição dos orbitais destes fragmentos. Esta menor sobreposição também afeta os termos de troca e de repulsão.

4.3.4 Conclusões Parciais

As estruturas eletrônicas dos isômeros κN1 e κN2 foram determinadas como sendo muito similares em ambos os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$. A ligação química nestes isômeros pode ser descrita como doações σ dos ligantes para o metal e retroligações π nos complexos de Ru(II) . Nos complexos de Ru(III) , não são encontrados efeitos de retroligação π pela análise de NBOs, porém há o surgimento de doações eletrônicas π do ligante para o metal.

A Su-Li EDA, demonstra que efeitos eletrostáticos são muito relevantes na interação entre a molécula de benzotriazolato e o centro de rutênio. Os resultados da decomposição energética também sugerem uma maior interação entre o fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$ e o nitrogênio N2 , mostrando o efeito da desprotonação do benzotriazol na interação entre os fragmentos moleculares.

Foi determinado, em ambos os estados de oxidação do rutênio, a maior estabilidade relativa do isômero κN2 . Enquanto a barreira energética calculada para a reação de isomerização apresentou grandes discrepância em relação à determinada experimentalmente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido as grandes diferenças nas barreiras energéticas, estão sendo realizados cálculos com diferentes funcionais e conjuntos de funções de base, assim como cálculos incluindo efeitos de solvente, para uma melhor estimativa da barreira de energia da reação de isomerização do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, foram estudadas as estruturas eletrônicas, assim como as estabilidades relativas dos isômeros de ligação dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+/3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$ por meio de cálculos mecânico-quânticos utilizando DFT, juntamente com a análise de NBOs e a Su-Li EDA. Estes cálculos forneceram informações da natureza da interação entre ligante e centro metálico nos diferentes isômeros, assim como aspectos da coordenação preferencial por um átomo doador específico do ligante.

Nos isômeros do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{2+/3+}$, foi determinado que a oxidação do rutênio de Ru(II) para Ru(III) altera significativamente as interações entre a molécula de dmso e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$, de maneira a causar uma afinidade maior pelo átomo de oxigênio nos complexos oxidados e pelo enxofre nos complexos com a forma reduzida do rutênio. No entanto, os cálculos também mostraram que fatores externos a estrutura eletrônica, como efeitos vibracionais, causam uma maior estabilidade relativa para o isômero κO em ambos os complexos.

O estudo dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+/3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$, demonstrou que a simples desprotonação do ligante benzotriazol, pode alterar o modo de coordenação deste, passando de uma preferencial coordenação pelo nitrogênio N1, na forma protonada, para a coordenação pelo nitrogênio N2 na forma desprotonada.

A proposta de um mecanismo intramolecular, sugerido por vários autores na literatura, para as reações de isomerização estudadas mostrou-se plausível, com a formação de complexos π como estados de transição. As interações entre ligante e metal nestes estados de transição foram estudadas pela Su-Li EDA, que revelou o caráter covalente destas interações, mesmo quando interações eletrostáticas são dominantes, como no caso dos estados de transição das reações com os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{+/2+}$.

Por fim, este trabalho ainda pode ser estendido para um estudo complementar de mecanismos de reações de isomerização propostos na literatura, porém ainda não comprovados, incluindo os mecanismos intermoleculares ou ainda reações catalisadas por outros complexos metálicos, via esfera externa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste trabalho podem nortear novas sínteses de isômeros de ligação específicos, assim como auxiliar no estudo experimental de novos isômeros de ligação com aplicações em nanomateriais, máquinas moleculares e em química medicinal.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. Werner, A. Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure, **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, vol. 40, n. 1, p. 765–788, 1907.
2. Toma, H. E.; Rocha, R. C. Linkage Isomerization Reactions, **Croatica Chemica Acta**, vol. 74, n. 3, p. 499–528, 2001.
3. Penland, R. B.; Lane, T. J.; Quagliano, J. V. Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coördination Complexes. VII. Structural Isomerism of Nitro- and Nitritopentamminecobalt(III) Chlorides 1a,b, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 78, n. 5, p. 887–889, 1956.
4. Nakamoto, K.; Fujita, J.; Murata, H. Infrared Spectra of Metallic Complexes. V. The Infrared Spectra of Nitro and Nitrito Complexes 1, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 80, n. 18, p. 4817–4823, 1958.
5. Jackson, W. G.; Lawrance, G. A.; Lay, P. A.; Sargeson, A. M. Base-catalyzed nitrito to nitro linkage isomerization of cobalt(III), rhodium(III), and iridium(III) pentaammine complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 19, n. 4, p. 904–910, 1980.
6. Jackson, W. G. 'Kinetics of pentaamminenitritocobalt(III) to pentaamminenitrocobalt(III) linkage isomerization revisited'-A correction, **Journal of Chemical Education**, vol. 68, n. 11, p. 903, 1991.
7. Hohman, W. H. A combined infrared and kinetic study of linkage isomers. An inorganic experiment, **Journal of Chemical Education**, vol. 51, n. 8, p. 553, 1974.
8. Phillips, W. M.; Choi, S.; Larrabee, J. A. Kinetics of pentaamminenitritocobalt(III) to pentaamminenitrocobalt(III) linkage isomerization, revisited, **Journal of Chemical Education**, vol. 67, n. 3, p. 267, 1990.
9. Williams, G. M.; Olmstead, J.; Breksa, A. P. Coordination complexes of cobalt: Inorganic synthesis in the general chemistry laboratory, **Journal of Chemical Education**, vol. 66, n. 12, p. 1043, 1989.

 REFERÊNCIAS

10. Burmeister, J. L. Linkage isomerism in metal complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 3, n. 2, p. 225–245, 1968.
11. Burmeister, J. Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination chemistry, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 105, n. 1, p. 77–133, 1990.
12. Hitchman, M. A.; Rowbottom, G. L. Transition metal nitrite complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 42, n. 1, p. 55–132, 1982.
13. King, A. W.; Jin, Y.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J.; Rack, J. J. Sequential Picosecond Isomerizations in a Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complex Triggered by Pump-Repump-Probe Spectroscopy, **Inorganic Chemistry**, vol. 52, n. 4, p. 2086–2093, 2013.
14. Brewster, T. P.; Ding, W.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H. Thiocyanate Linkage Isomerism in a Ruthenium Polypyridyl Complex, **Inorganic Chemistry**, vol. 50, n. 23, p. 11938–11946, 2011.
15. DelMedico, A.; Auburn, P. R.; Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.; Pietro, W. J. Linkage Isomers of Ruthenium Alizarin Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, n. 8, p. 1583–1584, 1994.
16. da Cunha, C. J.; Dodsworth, E. S.; Monteiro, M. A.; Lever, A. B. P. Bis(2,2'-bipyridine)(1,2-diimino-9,10-anthraquinone)ruthenium(II) Derivatives: A ZINDO Analysis of a Redox Series Involving Coupled Proton and Electron Transfers, **Inorganic Chemistry**, vol. 38, n. 23, p. 5399–5409, 1999.
17. Hubbard, J.; Zoch, C.; Elcesser, W. Additions and Corrections - Oxygen Atom Transfer between Cis-Coordinated Nitrite and Nitrosyl Ligands: The Case of the $\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)/\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{ONO})$ Linkage Isomers, **Inorganic Chemistry**, vol. 32, n. 21, p. 4670–4670, 1993.
18. Kölle, U. Energetic and Constitutional Hysteresis in Bistable Molecules, **Angewandte Chemie International Edition in English**, vol. 30, n. 8, p. 956–958, 1991.
19. Sano, M.; Taube, H. 'Molecular hysteresis' in an electrochemical system revisited, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, n. 4, p. 705–709, 1994.
20. Sano, M.; Taube, H. Molecular hysteresis, **Journal of the American Chemical**

REFERÊNCIAS

- Society**, vol. 113, n. 6, p. 2327–2328, 1991.
21. Raehm, L.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. A Transition Metal Containing Rotaxane in Motion: Electrochemically Induced Pirouetting of the Ring on the Threaded Dumbbell, **Chemistry - A European Journal**, vol. 5, n. 11, p. 3310–3317, 1999.
22. Sauvage, J.-P. Transition Metal-Containing Rotaxanes and Catenanes in Motion: Toward Molecular Machines and Motors, **Accounts of Chemical Research**, vol. 31, n. 10, p. 611–619, 1998.
23. Kern, J.-M.; Raehm, L.; Sauvage, J.-P.; Divisia-Blohorn, B.; Vidal, P.-L. Controlled Molecular Motions in Copper-Complexed Rotaxanes: An XAS Study, **Inorganic Chemistry**, vol. 39, n. 7, p. 1555–1560, 2000.
24. Tomita, A.; Sano, M. Linkage Isomerizations of (Sulfoxide)ammineruthenium Complexes Induced by Electrochemical Processes, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, n. 25, p. 5825–5830, 1994.
25. Yeh, A.; Scott, N.; Taube, H. S to O and O to S linkage isomerization in sulfoxide complexes of pentaammineruthenium, **Inorganic Chemistry**, vol. 21, n. 7, p. 2542–2545, 1982.
26. Toma, H. E.; Giesbrecht, E.; Rojas, R. L. E. Evidence of Intramolecular Isomerization in a Fe(II)-Benzotriazole Complex, **Química Nova**, p. 72–73, 1983.
27. Toma, H. E.; Giesbrecht, E.; Rojas, R. L. E. Linkage Isomerism in Pentaammineruthenium(II),(III) Complexes of Benzotriazole, **Journal Of The Chemical Society Dalton Transactions**, vol. 3, n. 11, p. 2469–2472, 1985.
28. Jackson, W.; Lawrance, G.; Lay, P.; Sargeson, A. Solvent dependence, metal ion catalysis and base catalysis of nitrito to nitro linkage isomerization of pentaamminenitritocobalt(III), **Australian Journal of Chemistry**, vol. 35, n. 8, p. 1561, 1982.
29. Basolo, F.; Baddley, W. H.; Weidenbaum, K. J. Intermolecular Isomerization of a Thiocyanatopalladium(II) Complex to Its Isothiocyanato Linkage Isomer, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 88, n. 7, p. 1576–1578,

REFERÊNCIAS

- 1966.
30. Mares, M.; Palmer, D. A.; Kelm, H. The kinetics of the linkage isomerization of Pd(Et₄dien)SCN⁺ as a function of pressure, temperature, solvent and thiocyanate concentration, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 60, p. 123–127, 1982.
31. Schulze, B.; Schubert, U. S. Beyond click chemistry - supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles., **Chemical Society reviews**, vol. 43, n. 8, p. 2522–2571, 2014.
32. Ségaud, N.; Rebilly, J.-N.; Sénéchal-David, K.; Guillot, R.; Billon, L.; Baltaze, J.-P.; Farjon, J.; Reinaud, O.; Banse, F. Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors, **Inorganic Chemistry**, vol. 52, n. 2, p. 691–700, 2013.
33. Wong, C. M.; Vuong, K. Q.; Gatus, M. R. D.; Hua, C.; Bhadbhade, M.; Messerle, B. A. Catalyzed Tandem C–N/C–C Bond Formation for the Synthesis of Tricyclic Indoles using Ir(III) Pyrazolyl-1,2,3-Triazolyl Complexes, **Organometallics**, vol. 31, n. 21, p. 7500–7510, 2012.
34. Hua, C.; Vuong, K. Q.; Bhadbhade, M.; Messerle, B. A. New Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing Mixed Pyrazolyl–1,2,3-Triazolyl Ligands As Catalysts for Hydroamination, **Organometallics**, vol. 31, n. 5, p. 1790–1800, 2012.
35. Mindt, T. L.; Struthers, H.; Brans, L.; Anguelov, T.; Schweinsberg, C.; Maes, V.; Tourwé, D.; Schibli, R. ‘Click to Chelate’: Synthesis and Installation of Metal Chelates into Biomolecules in a Single Step, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 128, n. 47, p. 15096–15097, 2006.
36. Schweinfurth, D.; Weisser, F.; Bubrin, D.; Bogani, L.; Sarkar, B. Cobalt Complexes with ‘Click’-Derived Functional Tripodal Ligands: Spin Crossover and Coordination Ambivalence, **Inorganic Chemistry**, vol. 50, n. 13, p. 6114–6121, 2011.
37. Sinn, S.; Schulze, B.; Friebe, C.; Brown, D. G.; Jäger, M.; Kübel, J.; Dietzek, B.; Berlinguette, C. P.; Schubert, U. S. A Heteroleptic Bis(tridentate)

REFERÊNCIAS

- Ruthenium(II) Platform Featuring an Anionic 1,2,3-Triazolate-Based Ligand for Application in the Dye-Sensitized Solar Cell, **Inorganic Chemistry**, vol. 53, n. 3, p. 1637–1645, 2014.
38. Fernández-Hernández, J. M.; Beltrán, J. I.; Lemaury, V.; Gálvez-López, M.-D.; Chien, C.-H.; Polo, F.; Orselli, E.; Fröhlich, R.; Cornil, J.; De Cola, L. Iridium(III) Emitters Based on 1,4-Disubstituted-1 H -1,2,3-triazoles as Cyclometalating Ligand: Synthesis, Characterization, and Electroluminescent Devices, **Inorganic Chemistry**, vol. 52, n. 4, p. 1812–1824, 2013.
39. Fernández-Hernández, J. M.; Yang, C.-H.; Beltrán, J. I.; Lemaury, V.; Polo, F.; Fröhlich, R.; Cornil, J.; De Cola, L. Control of the Mutual Arrangement of Cyclometalated Ligands in Cationic Iridium(III) Complexes. Synthesis, Spectroscopy, and Electroluminescence of the Different Isomers, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 133, n. 27, p. 10543–10558, 2011.
40. Cyrański, M. K.; Schleyer, P. von R.; Krygowski, T. M.; Jiao, H.; Hohlneicher, G. Facts and artifacts about aromatic stability estimation, **Tetrahedron**, vol. 59, n. 10, p. 1657–1665, 2003.
41. Jug, K.; Chiodo, S.; Calaminici, P.; Avramopoulos, A.; Papadopoulos, M. G. Electronic and Vibrational Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Azoles: A Comparative Study of the Structure–Polarization Relationship, **The Journal of Physical Chemistry A**, vol. 107, n. 20, p. 4172–4183, 2003.
42. Catalán, J.; Sánchez-Cabezudo, M.; De Paz, J. L. G.; Elguero, J.; Taft, R. W.; Anvia, F. The tautomerism of 1,2,3-triazole, 3(5)-methylpyrazole and their cations, **Journal of Computational Chemistry**, vol. 10, n. 3, p. 426–433, 1989.
43. Walker, R. Benzotriazole a corrosion inhibitor for antiques: Some practical surface chemistry, **Journal of Chemical Education**, vol. 57, n. 11, p. 789, 1980.
44. Zheludkevich, M. L.; Yasakau, K. A.; Poznyak, S. K.; Ferreira, M. G. S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, **Corrosion Science**, vol. 47, n. 12, p. 3368–3383, 2005.
45. Khaled, K. F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and

REFERÊNCIAS

- electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, **Electrochimica Acta**, vol. 53, n. 9, p. 3484–3492, 2008.
46. Toma, H. E.; Giesbrecht, E.; Espinoza Rojas, R. L. Spectroscopic and electrochemical studies on linkage isomerism in iron(II) complexes of benzotriazole, a corrosion inhibitor, **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 61, n. 11, p. 2520–2525, 1983.
47. Shankar, R. **Principles of Quantum Mechanics**, Plenum Press, 1994.
48. Atkins, P.; Friedman, R. **Molecular Quantum Mechanics**, Oxford, 2005.
49. Koch, W.; Holthausen, M. C. **A Chemists Guide to Density Functional Theory**, Wiley, 2001.
50. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, vol. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
51. Capelle, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, **Braz. J. Phys.**, vol. 36, n. 4a, p. 1318–1343, 2006.
52. Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Physical Review**, vol. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
53. Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for Density Functional Theory, **Chemical Reviews**, vol. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.
54. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, **Physical Review B**, vol. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
55. Perdew, J. P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, **Physical Review B**, vol. 34, n. 10, p. 7406–7406, 1986.
56. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, **Physical Review A**, vol. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
57. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

REFERÊNCIAS

-
58. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, **Physical Review B**, vol. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
59. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
60. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, **Canadian Journal of Physics**, vol. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
61. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, vol. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
62. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)], **Physical Review Letters**, vol. 78, n. 7, p. 1396–1396, 1997.
63. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 125, n. 19, p. 194101, 2006.
64. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function, **Theoretical Chemistry Accounts**, vol. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.
65. Romero, M. J.; Suárez, V.; Fernández-Fariña, S.; Maneiro, M.; Martínez-Núñez, E.; Zaragoza, G.; González-Noya, A. M.; Pedrido, R. Effect of the Metal Ion on the Enantioselectivity and Linkage Isomerization of Thiosemicarbazone Helicates, **Chemistry - A European Journal**, vol. 23, n. 20, p. 4884–4892, 2017.
66. Hasani, N.; Eslami, A. Thermoanalytical study of linkage isomerism in coordination compounds. Part 5: A DSC and DFT study on the linkage

REFERÊNCIAS

- isomerization of the dinitrito and dinitro isomers of cis-tetraamminecobalt(III) complexes, **Polyhedron**, vol. 85, p. 412–428, 2015.
67. Andriani, K. F.; Caramori, G. F.; Doro, F. G.; Parreira, R. L. T. Ru-NO and Ru-NO₂ bonding linkage isomerism in cis-[Ru(NO)(NO)(bpy)₂](2+/+) complexes - a theoretical insight., **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, vol. 43, n. 23, p. 8792–804, 2014.
68. Novozhilova, I. V.; Coppens, P.; Lee, J.; Richter-Addo, G. B.; Bagley, K. A. Experimental and density functional theoretical investigations of linkage isomerism in six-coordinate {FeNO}₆ iron porphyrins with axial nitrosyl and nitro ligands, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 128, n. 6, p. 2093–2104, 2006.
69. Kato, M.; Takayanagi, T.; Fujihara, T.; Nagasawa, A. Linkage isomerism of pentaammine(dimethylsulfoxide)ruthenium(II/III) complexes: A theoretical study, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 362, n. 4, p. 1199–1203, 2009.
70. Surducun, M.; Makarov, S. V.; Silaghi-Dumitrescu, R. Redox and linkage isomerism with ligands relevant to oxidative and nitrosative stress in cobalamin, **Polyhedron**, vol. 78, p. 72–84, 2014.
71. Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis, **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 5, n. 4, p. 962–975, 2009.
72. Weinhold, F.; Landis, C. R.; Glendening, E. D. What is NBO analysis and how is it useful?, **International Reviews in Physical Chemistry**, vol. 35, n. 3, p. 399–440, 2016.
73. Foster, J. P.; Weinhold, F. Natural hybrid orbitals, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 102, n. 24, p. 7211–7218, 1980.
74. Weinhold, F.; Landis, C. R. **Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective.**, Cambridge Press, 2005.
doi:10.1021/ed084p43
75. Bader, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**, Oxford, 1990.
76. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in

REFERÊNCIAS

- atomic and molecular systems, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990.
77. Dapprich, S.; Frenking, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals, **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 99, n. 23, p. 9352–9362, 1995.
78. Kitaura, K.; Morokuma, K. New Energy Decomposition Scheme for Molecular-Interactions Within Hartree-Fock Approximation, **International Journal of Quantum Chemistry**, vol. 10, n. 2, p. 325–340, 1976.
79. Ziegler, T.; Rauk, a. Calculation of Bonding Energies by Hartree-Fock Slater Method .1. Transition-State Method, **Theoretica Chimica Acta**, vol. 46, n. 1, p. 1–10, 1977.
80. Glendening, E. D.; Streitwieser, A. Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 100, n. 4, p. 2900–2909, 1994.
81. Su, P.; Li, H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions, **Journal of Chemical Physics**, vol. 131, n. 1, 2009.
82. Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes, **Chemical Reviews**, vol. 94, n. 7, p. 1887–1930, 1994.
83. Schneider, W. B.; Bistoni, G.; Sparta, M.; Saitow, M.; Riplinger, C.; Auer, A. A.; Neese, F. Decomposition of Intermolecular Interaction Energies within the Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster Framework, **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 12, n. 10, p. 4778–4792, 2016.
84. Bistoni, G.; Auer, A. A.; Neese, F. Understanding the Role of Dispersion in Frustrated Lewis Pairs and Classical Lewis Adducts: A Domain-Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster Study, **Chemistry - A European Journal**, vol. 23, n. 4, p. 865–873, 2017.

REFERÊNCIAS

85. Pauling, L. **The Nature of the Chemical Bond**, Cornell Univ. Press., 1941.
86. Mayer, I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory, **Chemical Physics Letters**, vol. 97, n. 3, p. 270–274, 1983.
87. Wiberg, K. B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, **Tetrahedron**, vol. 24, n. 3, p. 1083–1096, 1968.
88. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint., **Chemical Reviews**, vol. 88, n. 6, p. 899–926, 1988.
89. Hopffgarten, M. von; Frenking, G. Energy decomposition analysis, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 2, n. 1, p. 43–62, 2012.
90. Chen, W.; Gordon, M. S. Energy Decomposition Analyses for Many-Body Interaction and Applications to Water Complexes, **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 100, n. 34, p. 14316–14328, 1996.
91. Khaliullin, R. Z.; Cobar, E. A.; Lochan, R. C.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. Unravelling the Origin of Intermolecular Interactions Using Absolutely Localized Molecular Orbitals, **The Journal of Physical Chemistry A**, vol. 111, n. 36, p. 8753–8765, 2007.
92. Krapp, A.; Bickelhaupt, F. M.; Frenking, G. Orbital overlap and chemical bonding, **Chemistry - A European Journal**, vol. 12, n. 36, p. 9196–9216, 2006.
93. Caramori, G. F.; Kunitz, A. G.; Coimbra, D. F.; Garcia, L. C.; Fonseca, D. E. P. The Ru-NO bonding in nitrosyl-[poly(1-pyrazolyl)borate]ruthenium complexes: A theoretical insight based on EDA, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 24, n. 9, p. 1487–1496, 2013.
94. Neese, F. The ORCA program system, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
95. Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms, **Journal of**

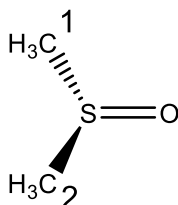
REFERÊNCIAS

- Chemical Theory and Computation**, vol. 4, n. 6, p. 908–919, 2008.
96. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 8, n. 9, p. 1057, 2006.
97. Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, **Theoretica Chimica Acta**, vol. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.
98. Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree-Fock exchange, **Chemical Physics**, vol. 356, n. 1–3, p. 98–109, 2009.
99. Toma, H. E.; Martins, J. M.; Giesbrecht, E. Kinetics of reaction of imidazole, glycine, and L-histidine with the aqua-pentacyanoferrate(II) ion, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 12, p. 1610, 1978.
doi:10.1039/dt9780001610

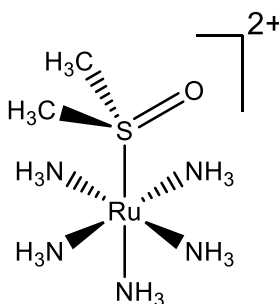
APÊNDICES

APÊNDICE 1.

DADOS GEOMÉTRICOS SELECIONADOS PARA OS COMPOSTOS ESTUDADOS

**Tabela S1.** Parâmetros geométricos selecionados para a molécula de dimetilsulfóxido.

distâncias		ângulos	
S-O	1,501 Å	O-S-C1	106,88°
S-C1	1,831 Å	O-S-C2	106,89°
S-C2	1,831 Å		

**Tabela S2.** Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$ (isômero κS).

distâncias		ângulos	
Ru-S	2,222 Å	S-Ru-N_{trans}	172,99°
Ru-N_{trans}	2,239 Å	Ru-S-O	109,09°
Ru-N_{cis}(média)	2,171 Å	O-S-C1	106,31°
S-O	1,501 Å	O-S-C2	106,31°

APÊNDICES

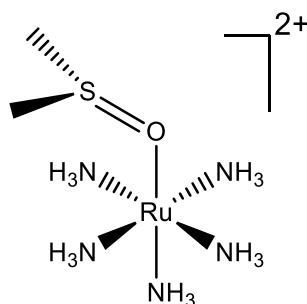


Tabela S3. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$ (isômero κO).

distâncias		ângulos	
Ru-O	2,175 Å	O-Ru-N_{trans}	173,15°
Ru-N_{trans}	2,142 Å	Ru-O-S	127,90°
Ru-N_{cis}(média)	2,157 Å	O-S-C1	105,50°
S-O	1,563 Å	O-S-C2	105,47°

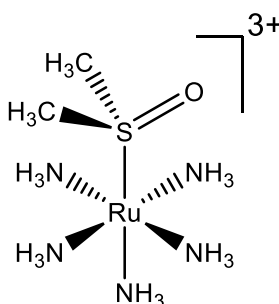


Tabela S4. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{3+}$ (isômero κS).

distâncias		ângulos	
Ru-S	2,353 Å	S-Ru-N_{trans}	179,37°
Ru-N_{trans}	2,197 Å	Ru-S-O	91,26°
Ru-N_{cis}(média)	2,177 Å	O-S-C1	109,69°
S-O	1,506 Å	O-S-C2	109,70°

APÊNDICES

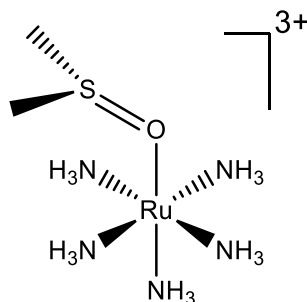


Tabela S5. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{3+}$ (isômero κO).

distâncias		ângulos	
Ru-O	2,010 Å	O-Ru-N_{trans}	173,48°
Ru-N_{trans}	2,166 Å	Ru-O-S	130,16°
Ru-N_{cis}(média)	2,163 Å	O-S-C1	103,32°
S-O	1,637 Å	O-S-C2	103,40°

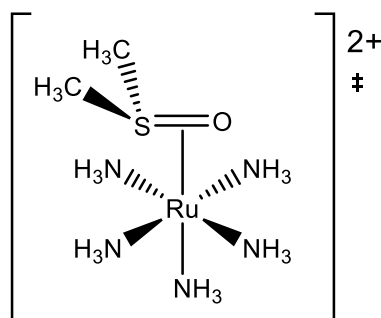


Tabela S6. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmsO})]^{2+}$.

distâncias		ângulos	
Ru-S	3,238 Å	Ru-S-O	70,59°
Ru-N_{trans}	2,072 Å	O-S-C1	106,90°
Ru-N_{cis}(média)	2,147 Å	O-S-C2	107,04°
S-O	1,506 Å		

APÊNDICES

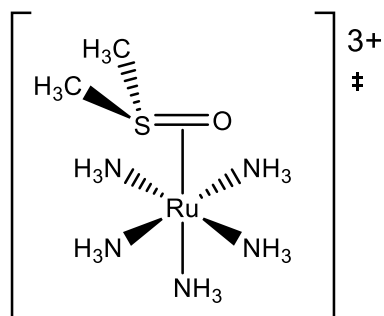


Tabela S7. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{dmso})]^{3+}$.

distâncias		ângulos	
Ru-S	2,542 Å	Ru-S-O	70,48°
Ru-N_{trans}	2,098 Å	O-S-C1	109,66°
Ru-N_{cis}(média)	2,153 Å	O-S-C2	110,16°
S-O	1,505 Å		

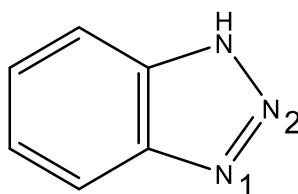
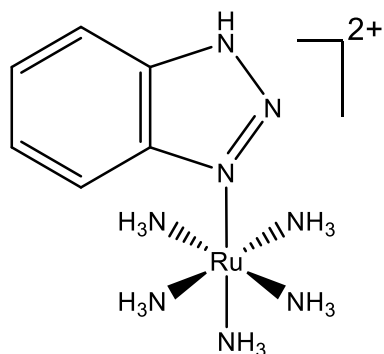


Tabela S8. Parâmetros geométricos selecionados para a molécula de benzotriazol.

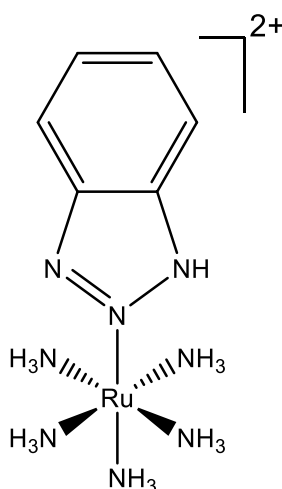
distâncias		ângulos	
N1-N2	1,298 Å	N1-N2-NH	108,58°
N2-NH	1,371 Å	C-N1-N2	108,69°
N1-C	1,384 Å	C-NH-N2	111,01°
NH-C	1,366 Å		



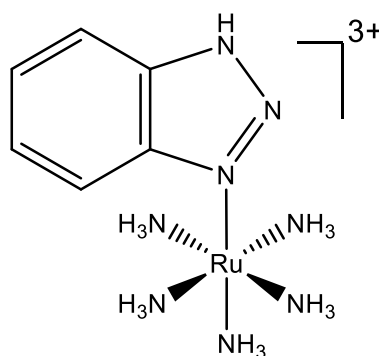
APÊNDICES

Tabela S9. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ (isômero κN1).

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,029 Å	Ru-N1-N2	117,56°
N1-N2	1,331 Å	N1-Ru-N_{trans}	177,72°
Ru-N_{trans}	2,199 Å	N1-N2-NH	107,79°
Ru-N_{cis}(média)	2,158 Å		

**Tabela S10.** Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$ (isômero κN2).

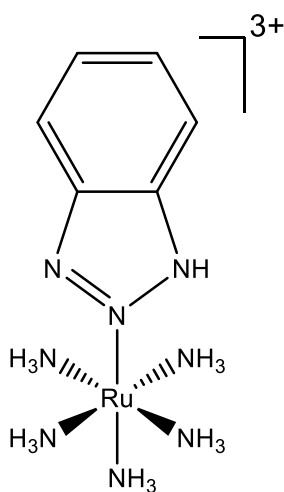
distâncias		ângulos	
Ru-N2	2,013 Å	Ru-N2-N1	120,17°
N1-N2	1,321 Å	N2-Ru-N_{trans}	175,53°
Ru-N_{trans}	2,195 Å	N1-N2-NH	108,68°
Ru-N_{cis}(média)	2,161 Å		



APÊNDICES

Tabela S11. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$ (isômero κN1).

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,034 Å	Ru-N1-N2	115,41°
N1-N2	1,344 Å	N1-Ru-N_{trans}	178,72°
Ru-N_{trans}	2,188 Å	N1-N2-NH	107,51°
Ru-N_{cis}(média)	2,163 Å		

**Tabela S12.** Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$ (isômero κN2).

distâncias		ângulos	
Ru-N2	2,006 Å	Ru-N2-N1	119,10°
N1-N2	1,336 Å	N2-Ru-N_{trans}	176,59°
Ru-N_{trans}	2,183 Å	N1-N2-NH	108,81°
Ru-N_{cis}(média)	2,166 Å		

APÊNDICES

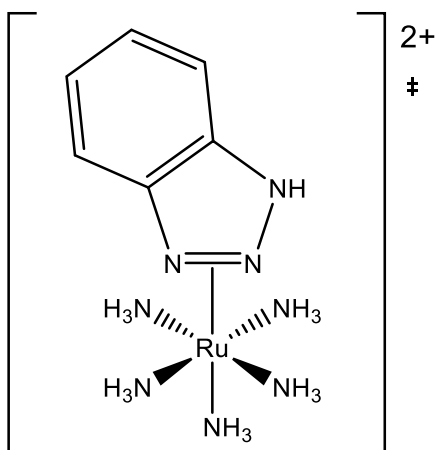


Tabela S13. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{2+}$.

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,638 Å	Ru-N1-N2	71,23°
Ru-N_{trans}	2,095 Å	N1-N2-NH	108,65°
Ru-N_{cis}(média)	2,146 Å		
N1-N2	1,299 Å		

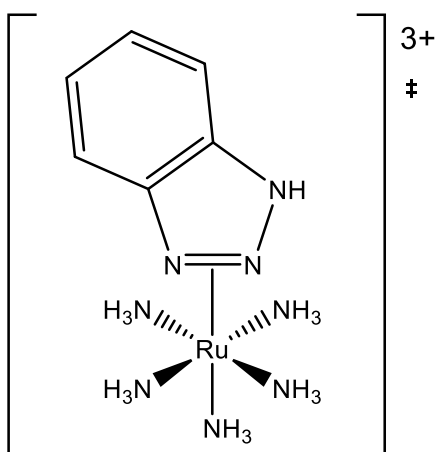


Tabela S14. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{btH})]^{3+}$.

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,286 Å	Ru-N1-N2	77,52°
Ru-N_{trans}	2,106 Å	N1-N2-NH	109,62°
Ru-N_{cis}(média)	2,147 Å		
N1-N2	1,300 Å		

APÊNDICES

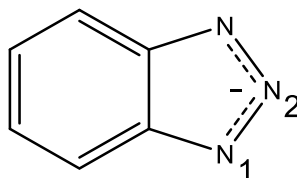


Tabela S15. Parâmetros geométricos selecionados para a molécula de benzotriazol desprotonada.

distâncias		ângulos	
N1-N2	1,349 Å	N1-N2-N3	113,10°
N2-N3	1,349 Å	C-N1-N2	105,99°
N1-C	1,366 Å	C-N3-N2	105,98°
N3-C	1,366 Å		

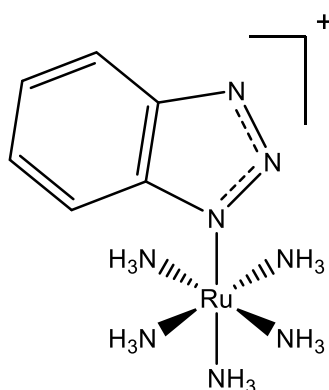


Tabela S16. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$ (isômero κN1).

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,023 Å	Ru-N1-N2	116,47°
N1-N2	1,376 Å	N1-Ru-N_{trans}	177,00°
Ru-N_{trans}	2,219 Å	N1-N2-N3	111,90°
Ru-N_{cis}(média)	2,152 Å		

APÊNDICES

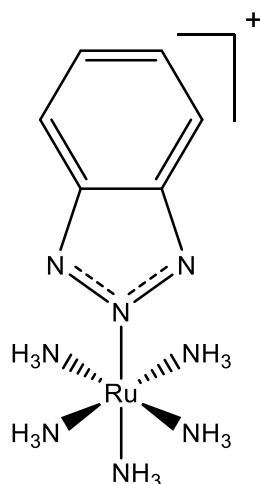


Tabela S17. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$ (isômero $\kappa\text{N}2$).

distâncias		ângulos	
Ru-N2	1,970 Å	Ru-N1-N2	122,46°
N1-N2	1,344 Å	N1-Ru-N_{trans}	179,94°
Ru-N_{trans}	2,226 Å	N1-N2-N3	115,06°
Ru-N_{cis}(média)	2,151 Å		

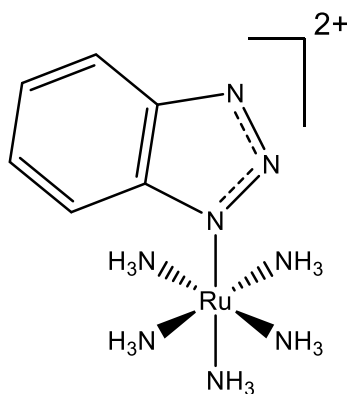


Tabela S18. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$ (isômero $\kappa\text{N}1$).

distâncias		ângulos	
Ru-N1	1,962 Å	Ru-N1-N2	115,53°
N1-N2	1,420 Å	N1-Ru-N_{trans}	177,62°
Ru-N_{trans}	2,222 Å	N1-N2-N3	111,02°
Ru-N_{cis}(média)	2,157 Å		

APÊNDICES

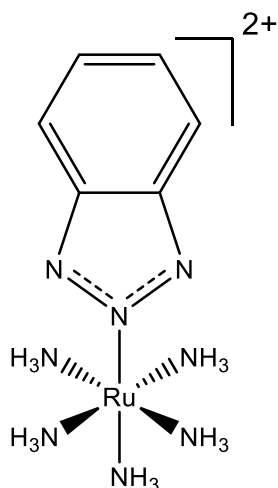


Tabela S19. Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$ (isômero $\kappa\text{N}2$).

distâncias		ângulos	
Ru-N2	1,940 Å	Ru-N1-N2	122,44°
N1-N2	1,355 Å	N1-Ru-N_{trans}	179,93°
Ru-N_{trans}	2,220 Å	N1-N2-N3	115,14°
Ru-N_{cis}(média)	2,155 Å		

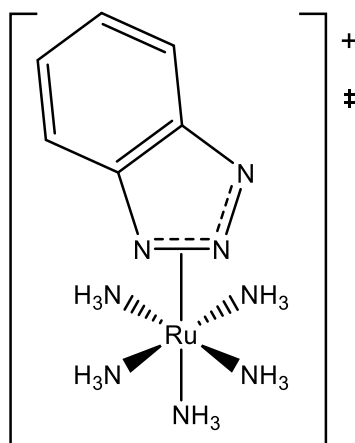


Tabela S20. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^+$.

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,482 Å	Ru-N1-N2	72,13°
Ru-N_{trans}	2,111 Å	N1-N2-N3	113,14°
Ru-N_{cis}(média)	2,141 Å		
N1-N2	1,342 Å		

APÊNDICES

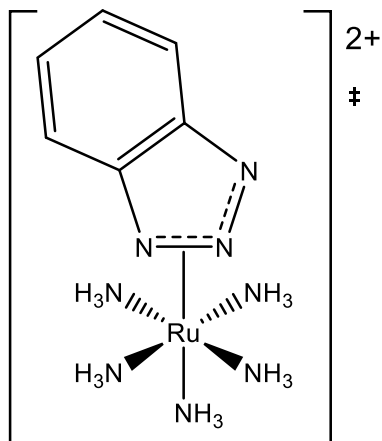


Tabela S21. Parâmetros geométricos selecionados para o estado de transição do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bt})]^{2+}$.

distâncias		ângulos	
Ru-N1	2,122 Å	Ru-N1-N2	80,10°
Ru-N_{trans}	2,160 Å	N1-N2-N3	113,55°
Ru-N_{cis}(média)	2,143 Å		
N1-N2	1,342 Å		